

Fundamentos de

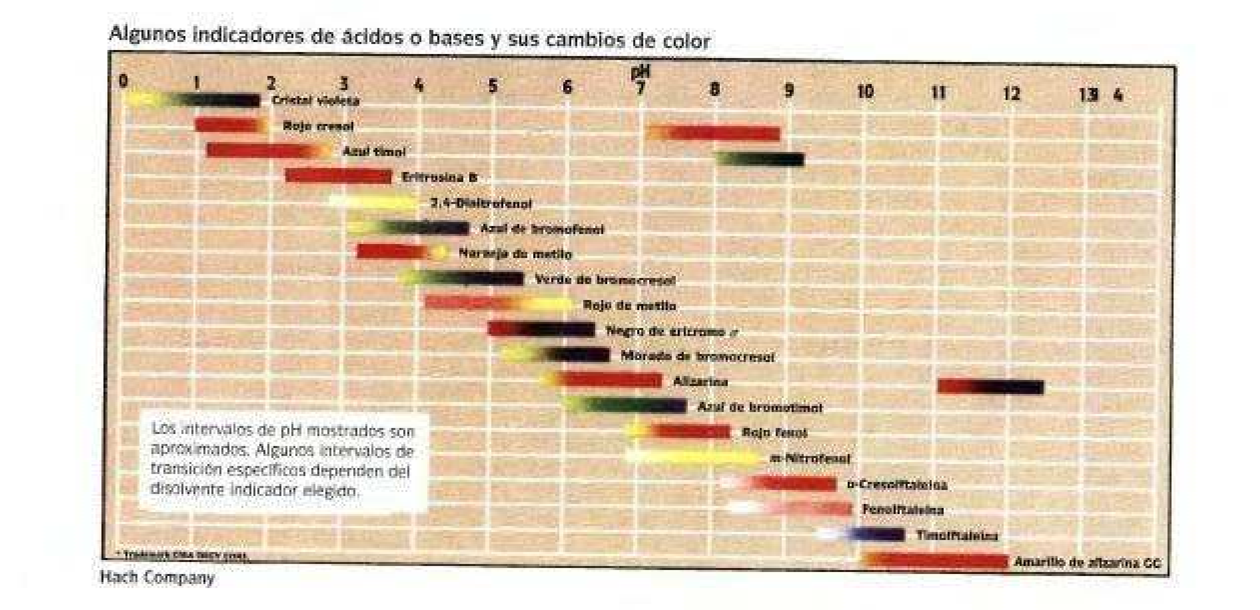
QUÍMICA ANALÍTICA

OCTAVA EDICIÓN



SKOOG · WEST · HOLLER · CROUCH

Algunos indicadores de ácidos o bases y sus cambios de color



Hach Company

Fundamentos de Química analítica

Octava edición

Douglas A. Skoog
Stanford University

Donald M. West
San Jose State University

F. James Holler
University of Kentucky

Stanley R. Crouch
Michigan State University

Revisión técnica

Francisco Rojo Callejas
Alberto Rojas
Esther Turiel
Eva Moreno
María Antonieta Garza Galindo



Australia • Brasil • Canadá • España • Estados Unidos • México • Reino Unid

CONTENIDO

PREFACIO

La octava edición de *Fundamentos de química analítica*, al igual que sus predeceras, es un libro de texto de iniciación diseñado principalmente para un curso de q mica que abarque uno o dos semestres. Como desde la publicación de la séptima e ción, el ámbito de la química analítica ha seguido desarrollándose, en esta edici hemos incluido muchas aplicaciones a la biología, la medicina, la ciencia de los ma riales, la ecología, la ciencia forense y otros campos relacionados. Además, el uso extendido de las computadoras en el ámbito de la enseñanza nos ha llevado a incorporar muchas aplicaciones, ejemplos y ejercicios con el formato de una hoja de cálculo. Por su parte, nuestro libro complementario, Aplicaciones de Microsoft Excel® en química analítica (disponible únicamente en inglés), ofrece a los estudiantes un tutorial para aplicar las hojas de cálculo a la química analítica e introduce muchas operaciones adicionales con las mismas. También hemos añadido muchos temas que se encuentran en auge en la actualidad, tales como la espectrometría de masas molecular y atómica, el fraccionamiento por campo-flujo y la cromatografía quiral. Además, hemos revisado muchos tratamientos antiguos para incorporar los instrumentos y las técnicas que se utilizan en la actualidad. Somos conscientes de que los cursos de química analítica varían de un centro a otro y dependen de los recursos disponibles, el tiempo asignado a la química analítica en el programa curricular y las preferencias de cada profesor en concreto. Así pues, la octava edición de *Fundamentos de química analítica* se ha diseñado de forma que los profesores puedan adaptar el texto a sus necesidades y los estudiantes puedan encontrar el material que necesitan en los diversos niveles del libro, así como en las descripciones, ilustraciones, imágenes y funciones interesantes que éste incluye.

Objetivos

Nuestro principal objetivo al diseñar este libro de texto ha sido ofrecer una base sólida de los principios y conceptos que son especialmente importantes para la química analítica. En segundo lugar, deseamos que los estudiantes aprendan a realizar la difícil tarea de juzgar la eficacia y la precisión de los datos experimentales, así como que tomen conciencia de que estos juicios pueden perfeccionarse mediante la aplicación de métodos estadísticos. Nuestro tercer objetivo ha consistido en introducir un amplio abanico de técnicas que resultan útiles en la química analítica moderna. Además, esperamos que, con la ayuda de este libro, los estudiantes desarrollen las habilidades necesarias para resolver problemas analíticos de forma cuantitativa, sobre todo con la ayuda de las herramientas de hojas de cálculo que están disponibles en la actualidad. Por último, queremos enseñar técnicas de laboratorio que permitan que los estudiantes confíen más en su capacidad para obtener datos analíticos de alta calidad.

Cobertura y organización

El material de este libro de texto cubre tanto aspectos teóricos básicos como prácticos del análisis químico. Los usuarios de ediciones anteriores verán que esta edición presenta una organización algo diferente a la de sus predecesoras. En especial, he-

mos organizado los capítulos en Partes que agrupan los temas relacionados. Por ello, hay siete Partes principales, que siguen a la breve introducción del Capítulo 1.

La **Parte I** está dedicada a las herramientas de la química analítica y abarca siete capítulos. En el Capítulo 2 se describen las sustancias químicas y los equipos que se utilizan en los laboratorios de análisis. Además, se incluyen numerosas fotografías de operaciones analíticas. El Capítulo 3, titulado «Utilización de hojas de cálculo en química analítica», es totalmente nuevo y es una introducción en forma de tutorial al uso de las hojas de cálculo en la química analítica. El Capítulo 4 presenta una revisión de los cálculos básicos de la química analítica, incluidas las expresiones de concentración química y las relaciones estoiquiométricas. Los Capítulos 5, 6 y 7 están dedicados a diversos temas relacionados con las estadísticas y los análisis de datos que son importantes para la química analítica y, además, hacen hincapié en el uso extendido de las operaciones con hojas de cálculo. El análisis de la varianza, ANOVA, es un nuevo tema incluido en el Capítulo 7. Por último, un nuevo Capítulo 8, titulado «Muestreo, estandarización y calibración», está dedicado a la realización de muestreos, el manejo de muestras, los estándares externos e internos y las adiciones de estándares y, además, trata también los temas de calibración y estandarización.

La **Parte II** está dedicada a los principios y la aplicación de los sistemas de equilibrio en el análisis cuantitativo. El Capítulo 9 presenta a los principios básicos de los equilibrios químicos. Por su parte, el Capítulo 10 describe el efecto de los electrolitos en los sistemas de equilibrio. Por último, el método sistemático para solventar los problemas de equilibrio en sistemas complejos constituye el núcleo central del Capítulo 11.

La **Parte III** abarca varios capítulos dedicados a la química analítica gravimétrica y volumétrica. El Capítulo 12 está dedicado al análisis gravimétrico. En los Capítulos 13 a 17 se describe la teoría y la práctica de los métodos titulométricos de análisis, incluidas las titulaciones de ácidos y bases, las titulaciones de precipitados y las titulaciones complejométricas. En estos capítulos, se resaltan las ventajas que pueden obtenerse con el método sistemático para los equilibrios y con el uso de hojas de cálculo a la hora de realizar determinadas operaciones.

La **Parte IV** está dedicada a los métodos electroquímicos. Tras presentar una introducción a la electroquímica en el Capítulo 18, el Capítulo 19 describe los múltiples usos que tienen los potenciales de electrodos. Las titulaciones de oxidación-reducción son el tema principal del Capítulo 20, mientras que el Capítulo 21 describe el modo en el que pueden utilizarse los métodos potenciométricos para obtener concentraciones de especies moleculares y iónicas. El Capítulo 22 está dedicado a los métodos electrolíticos en bloque para los campos de la electrogravimetría y la culombimetría, mientras que el Capítulo 23 contempla los métodos voltamétricos, incluidos el barrido lineal y la voltametría cíclica, la voltametría anódica y la polarografía.

La **Parte V** está dedicada a los métodos espectroscópicos de análisis. Los conceptos básicos sobre la naturaleza de la luz y su interacción con la materia se presentan en el Capítulo 14, mientras que los instrumentos espectroscópicos y sus componentes se describen en el Capítulo 25. Las diversas aplicaciones de los métodos espectrométricos de absorción molecular se tratan con bastante detalle en el Capítulo 26, mientras que el Capítulo 27 está dedicado a la espectroscopia de fluorescencia molecular. Por su parte, el Capítulo 28 explica diversos métodos espectrométricos atómicos, incluidas la espectrometría de masas atómica, la espectrometría por emisión de plasma y la espectrometría de absorción atómica.

La **Parte VI** incluye cinco capítulos dedicados a la cinética y las separaciones analíticas. Los métodos cinéticos de análisis se tratan en el Capítulo 29, mientras que el Capítulo 30 describe las separaciones analíticas, incluidos los diversos métodos cromatográficos. El Capítulo 31 está dedicado a la cromatografía gaseosa, mientras que la cromatografía líquida de alto rendimiento se explica en el Capítulo 32. Por últi-

mo, el Capítulo 33, titulado «Métodos de separación diversos», es nuevo en esta edición y trata los temas de la cromatografía en fase líquida supercrítica, la electroforesis capilar y el fraccionamiento por campo-flujo.

Por último, la **Parte VII** consta de cuatro Capítulos dedicados a los aspectos prácticos de la química analítica. En el Capítulo 34 se describen muestras reales y se comparan con muestras ideales. Por su parte, los métodos para preparar muestras se describen en el Capítulo 35, mientras que las técnicas para descomponer y disolver muestras se tratan en el Capítulo 36. El Capítulo 37 describe con detalle los procedimientos seguidos en 57 experimentos de laboratorio, en donde se cubren muchos de los principios y aplicaciones que se han descrito en los capítulos anteriores. No obstante, este capítulo sólo se encuentra disponible en inglés como archivo de Adobe Acrobat® en PDF en el CD-ROM de química analítica que se incluye con este libro, así como en nuestro sitio Web en la dirección: http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/.

Flexibilidad

Como el texto está dividido en partes, el material en él incluido puede utilizarse con suma flexibilidad. Muchas de ellas pueden estudiarse por separado o incluso tomarse en un orden distinto. Por ejemplo, puede que algunos profesores prefieran cubrir los métodos espectroscópicos antes de los electroquímicos, o explicar las separaciones en un primer lugar.

Características principales

Esta edición incorpora una gran cantidad de funciones y métodos, lo que tiene por objeto facilitar el aprendizaje al estudiante, así como ofrecer una herramienta de enseñanza muy versátil al profesor.

Ecuaciones importantes. Las ecuaciones que para nosotros son más importantes se han resaltado con un recuadro gris para que salten más a la vista.

Nivel matemático. Por lo general, los principios del análisis químico desarrollados aquí se basan en el álgebra universitaria. Además, algunos de los conceptos presentados requieren un cálculo básico diferencial e integral.

Ejemplos desarrollados. La gran cantidad de ejemplos desarrollados incluidos sirve de ayuda para entender los conceptos de la química analítica. Al igual que ocurría en la séptima edición, hemos seguido la práctica de incluir unidades en cálculos químicos y usar el método de análisis dimensional para comprobar su grado de corrección. Por su parte, los ejemplos representan también modelos para solucionar los problemas que se encuentran al final de la mayor parte de los capítulos, y que en su mayoría utilizan operaciones de hojas de cálculo, tal como describiremos a continuación.

Nuevo. Operaciones con hojas de cálculo. A lo largo del libro hemos introducido hojas de cálculo para la resolución de problemas, el análisis gráfico y muchas otras aplicaciones. El programa que hemos adoptado como estándar para estos cálculos es Microsoft® Excel, si bien las instrucciones pueden adaptarse sin problemas a otros programas. Algunos capítulos tienen descripciones en forma de tutorial que enseñan a introducir valores, fórmulas y funciones integradas. Además, en nuestro libro, *Aplicaciones de Microsoft Excel® en química analítica*, disponible únicamente en inglés, se incluyen muchos otros ejemplos desarrollados con detalle. Hemos intentado documentar todas y cada una de las hojas de cálculo con fórmulas y entradas reales.

Nuevo. Resúmenes de hojas de cálculo. Las referencias a nuestro libro complementario, disponible solamente en inglés, *Aplicaciones de Microsoft® Excel en química analítica*, se incluyen en forma de resumen de hoja de cálculo y su objeti-

vo consiste en servir de guía al usuario mediante ejemplos, tutoriales y desarrollos de temas del texto.

Preguntas y problemas. Al final de la mayor parte de los capítulos se incluye un amplio conjunto de preguntas y problemas. Además, la respuesta a casi la mitad de ellas se incluye al final del libro. Muchos de los problemas pueden resolverse de forma óptima mediante el uso de hojas de cálculo. Cuando esto ocurre, éstos se identifican mediante la inclusión un icono de hoja de cálculo en el margen del problema que corresponda.

Nuevo. Problemas reto. La mayor parte de los capítulos incluye un problema reto al final del bloque de preguntas y problemas. Dichos problemas presentan un planteamiento abiertos, incitan a la investigación autónoma del estudiante y requieren más esfuerzo que el resto de problemas que se proponen en el libro. Pueden constar de múltiples pasos interdependientes o implicar la búsqueda en bibliotecas o la Web para encontrar la información necesaria. En todo caso, pretendemos que estos problemas reto estimulen la formación de debates y complementen los temas del capítulo con nuevas áreas. Por ello, instamos a los profesores a que los utilicen de un modo innovador, creando, por ejemplo, proyectos de grupo, asignaciones de aprendizaje basadas en encuestas y debates en torno a casos prácticos.

Llamadas de atención. A lo largo de todo el libro de texto se incluyen diversas llamadas de atención, que están recuadradas y resaltadas. Se trata de resúmenes que contienen aplicaciones interesantes de la química analítica al mundo moderno, así como derivaciones de ecuaciones, explicaciones de puntos teóricos difíciles o datos biográficos. Los ejemplos incluyen analizadores de alcohol en el aliento en el Capítulo 7, antioxidantes en el Capítulo 20, espectroscopias por transformación de Fourier en el Capítulo 25, análisis de LC/MS y LC/MS/MS (cromatografía líquida y espectrometría de masas en el Capítulo 32 y electroforesis capilar en secuenciación de ADN en el Capítulo 33.

Ilustraciones y fotografías. Estamos firmemente convencidos de que las fotografías, los dibujos, las imágenes y otras ayudas visuales facilitan en gran medida el proceso de aprendizaje. Por ello, hemos incluido materiales visuales nuevos y adaptado otros existentes para ayudar al estudiante. La mayor parte de los dibujos se realizan en varios tonos de gris para diferenciar la información y para resaltar importantes aspectos de las figuras. Las fotografías y las láminas a color, que han sido tomadas expresamente para este libro por el famoso fotógrafo de química Charles Winters, pretenden ilustrar los conceptos, equipos y procedimientos que resultan difíciles de mostrar con las figuras.

Títulos ampliados de las figuras. Allí donde corresponde, hemos intentado que los títulos de las figuras sean suficientemente descriptivos, de modo que la lectura del título se convierta en un segundo nivel de explicación del concepto de que se trate. En algunos casos, las figuras pueden representar por sí mismas algo así como una figura *científica americana*.

Nuevo. Entrevistas. Al final del libro, hay una sección de entrevistas con científicos químicos destacados: Dick Zare (Universidad de Stanford), Sylvia Daunert (Universidad de Kentucky), Larry Faulkner (Universidad de Texas), Allen Bard (Universidad de Texas), Gary Hieftje (Universidad de Indiana), Isiah Warner (Lousiana State University) y Julie Leary (Universidad de California, Berkeley). Las entrevistas representan sesiones informales de preguntas y respuestas diseñadas para ofrecer información sobre los científicos y sus antecedentes, sus razones para elegir la química analítica, sus ideas sobre la importancia del campo, sus áreas de investigación y otros temas interesantes. Esperamos que estas entrevistas despierten más interés por el tema estudiado gracias a la personalización de ciertas cuestiones.

Nuevo. Tareas en la Web. Al final de la mayor parte de los capítulos hemos incluido una breve sección titulada Tareas en la Web. En esta función, se le pide al es-

tudiante que busque información en la Web, realice consultas en línea, visite las páginas Web de fabricantes de equipos o resuelva problemas de análisis. Estos Trabajos en la Web y los vínculos incluidos pretenden incitar al estudiante a explorar la información que se encuentra disponible en la World Wide Web. Además, los vínculos se actualizarán periódicamente en el sitio Web de Brooks/Cole, que se encuentra en la dirección: http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/.

Glosario. El glosario que se incluye al final del libro define los términos, las frases, las técnicas y las operaciones más importantes que aparecen a lo largo del libro. Dicho glosario pretende ofrecer a los estudiantes un acceso rápido a los significados de los conceptos, lo que evita tener que buscarlos por todo el libro.

Apéndices, reverso de la portada y páginas finales. Los apéndices incluyen una guía actualizada de las obras publicadas en torno a la química analítica, así como diversas tablas de constantes químicas, potenciales de electrodos y compuestos recomendados para la preparación de materiales estándar; también contienen varias secciones sobre el uso de los logaritmos y la notación exponencial, sobre los términos normalizados y los equivalentes (conceptos que no se utilizan en el texto), y sobre la derivación de la propagación de ecuaciones erróneas. Al reverso de la portada de este libro hay un gráfico a todo color de los indicadores químicos. En las últimas páginas se encuentran, una tabla de las masas molares de los compuestos de mayor interés en la química analítica, una tabla de las masas atómicas internacionales y una tabla periódica. Además, el libro incluye una hoja de referencia recortable para Microsoft® Excel.

Cambios en la octava edición

Los lectores de la séptima edición verán que la octava edición presenta numerosos cambios en contenido, así como en estilo y en formato.

Contenido. Algunos de los cambios en contenido tienen por objeto reforzar el interés del libro.

- Las nuevas e interesantes introducciones a los diferentes capítulos, acompañadas de fotos aplicadas, presentan siempre un ejemplo relevante de uno de los temas que van a tratarse en el capítulo en cuestión. Los ejemplos incluyen estalagmitas y estalactitas como ilustración de un proceso de equilibrio (Capítulo 9), los efectos de la lluvia ácida (Capítulo 16) y las propiedades de oxidación-reducción de la clorofila (Capítulo 19).
- Muchos capítulos se han reforzado mediante la adición de ejemplos, aplicaciones y problemas desarrollados en hojas de cálculo. El nuevo Capítulo 3 incluye tutoriales sobre la construcción y el uso de hojas de cálculo. Además, en nuestro libro complementario, *Aplicaciones de Microsoft® Excel en química analítica*, disponible solamente en inglés, se incluyen muchos otros materiales guiados.
- Los capítulos dedicados al tema de la estadística (Capítulos 5 a 7) se han actualizado para ponerlos en consonancia con la terminología de la estadística moderna. Por su parte, el análisis de la varianza (ANOVA) se incluye en el Capítulo 7. ANOVA es muy fácil de ejecutar con los modernos programas de hojas de cálculo y resulta muy útil para resolver problemas analíticos.
- Un nuevo Capítulo 8 consolida el material sobre los muestreos e integra documentación sobre la calibración y la estandarización. En este capítulo también se incluyen métodos tales como los estándares externos, los estándares internos y las adiciones de estándares y, además, se exponen sus ventajas y desventajas.
- El capítulo dedicado a la titulometría de precipitados se ha eliminado, si bien parte del material que contenía se ha incluido ahora en el apartado dedicado a los métodos titulométricos del Capítulo 13.

- Los Capítulos 18, 19, 20 y 21, dedicados a las células electroquímicas y a los potenciales celulares, se ha revisado en detalle con el fin de clarificar conceptos y presentar una explicación de la energía libre de los procesos celulares. Por su parte, el Capítulo 23 se ha modificado para modificar el énfasis en la polarografía clásica, por lo que ahora contiene una descripción de la voltametría cíclica.
- El Capítulo 28 de esta edición está dedicado a la espectrometría de masas atómica, incluida la espectrometría con fuente de plasma de acoplamiento. Sin embargo, se ha restado énfasis a la fotometría de llama o flama.
- Ya en la Parte VI, el Capítulo 30 presenta ahora una introducción general a las separaciones. Así, incluye métodos de extracción y precipitación de disolventes, una introducción a la cromatografía y una nueva sección sobre la extracción en fase sólida. El Capítulo 31 contiene material nuevo en torno a la espectrometría de masas molecular, así como a la cromatografía gaseosa y la espectrometría de masas. El Capítulo 32 incluye nuevas secciones sobre la cromatografía de afinidad y la cromatografía quiral. Se ha añadido además una sección sobre la cromatografía líquida y la espectrometría de masas (LC/MS). También se ha agregado un nuevo Capítulo 33, titulado, «Métodos de separación diversos», que presenta una introducción a la electroforesis capilar y al fraccionamiento por campo-flujo.

Estilo y formato. Para que el texto resulte más fácil de leer y el estudiante lo encuentre más agradable, en esta edición hemos seguido cambiando el estilo y el formato.

- Hemos intentado utilizar frases más cortas, una voz más activa y un estilo más conversacional en cada capítulo.
- Ahora se utilizan títulos más descriptivos para las figuras siempre que resulta pertinente, por lo que el estudiante puede entender la figura y su significado sin tener que alternar entre el texto y el título.
- Los modelos moleculares se utilizan de modo liberal en la mayor parte de los capítulos, lo que tiene por objeto estimular el interés por la belleza de las estructuras moleculares y reforzar los conceptos estructurales y de química descriptiva que se presentan en los cursos de química básicos y superiores.
- Las fotografías, que se han tomado expresamente para este libro, se han utilizado siempre que se ha estimado conveniente para ilustrar técnicas, métodos y operaciones.
- A lo largo de todo el libro se utilizan notas al margen para enfatizar los conceptos que se acaban de describir, o bien para reforzar la información más importante.
- El glosario incluido al final del libro refuerza la terminología clave.

Materiales disponibles en inglés

- **Aplicaciones con hojas de cálculo.** *Aplicaciones de Microsoft® Excel en química analítica,* de Stanley R. Crouch y F. James Holler, trata con más detalle los métodos con hojas de cálculo que se describen en el texto. Esta obra se vende por separado y contiene 16 capítulos que conducen al estudiante desde los conceptos básicos del programa a las operaciones principales para utilizar hojas de cálculo en simulaciones, ajustes de curvas, suavizaciones de datos, resolución de curvas y muchas otras actividades.
- **CD-ROM interactivo de química analítica.** Desarrollado por William J. Vining, de la Universidad de Massachusetts, Amherst, en colaboración con los autores del libro de texto, este CD-ROM se incluye gratuitamente con todos los

ejemplares del libro. Las partes del texto que se tratan en el CD-ROM tienen un icono con su título correspondiente, por lo que los estudiantes pueden identificar los tutoriales, las simulaciones guiadas y los ejercicios multimedia de forma más sencilla. Este CD-ROM contiene tutoriales sobre estadísticas, equilibrios, espectrofotometría, química electroanalítica, cromatografía, espectroscopia de absorción atómica y análisis gravimétricos y de combustión. Además, también incluye un archivo de Adobe Acrobat® en PDF que constituye el Capítulo 37, cuyo título es «Métodos selectos de análisis». Los estudiantes pueden imprimir únicamente los experimentos que vayan a realizar, y las hojas impresas pueden utilizarse con suma facilidad en el laboratorio.

- **Sitio Web de Brooks/Cole Book Companion** en http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/. El sitio Web incluye un conjunto de vínculos actualizados a los sitios Web que se mencionan en los Trabajos Web, en los problemas y en otros fragmentos del texto. Por su parte, los profesores pueden descargar las hojas de cálculo desarrolladas en este libro, así como las del libro *Aplicaciones de Microsoft Excel® en química analítica*. Asimismo, también pueden descargar archivos de gráficos que contienen todas las figuras del texto para ayudar a preparar sus presentaciones en PowerPoint®. El Capítulo 37, incluido como archivo PDF, también puede encontrarse en el sitio Web. El acceso a este material está restringido a los profesores que adopten esta obra como texto. Para mayor información, póngase en contacto con el representante de Thomson de su localidad o escriba a: clientes@thomsonlearning.com.mx

Reconocimientos

Queremos reconocer con nuestro agradecimiento los comentarios y las sugerencias de los muchos revisores que remitieron sus críticas sobre la séptima edición antes de escribirla, o que evaluaron el manuscrito actual en sus diferentes estadios:

Joseph Aldstadt, *Universidad de Wisconsin, Milwaukee*
Stephen Brown, *Universidad de Delaware*
James Burlitch, *Cornell University*
Tingyu Li, *Vanderbilt University*
Joseph Maloy, *Seton Hall University*
Howard Lee McLean, *Rose-Hulman Institute of Technology*
Frederick Northrup, *Northwestern University*
Peter Palmer, *San Francisco State University*
Reginald Penner, *Universidad de California*, Irvine
Jeanette Rice, *Georgia Southern University*
Alexander Scheeline, *Universidad de Illinois, Urbana-Champaign*
Michael DeGrandpre, *Universidad de Montana*
Simon Garrett, *Michigan State University*
Carol Lasko, *Humboldt State University*
James Schenk, *Washington State University*
María Schroeder, *United States Naval Academy*
Manuel Soriaga, *Texas A&M University*
Keith Stevenson, *Universidad de Texas*
Larry Taylor, *Virginia Technical Institute*
Robert Thompson, *Oberlin College*
Richard Vachet, *Universidad de Massachusetts*
Joseph Wang, *New Mexico State University*

Queremos reconocer en especial la ayuda prestada por el profesor David Zellmer, de la California State University en Fresno, que revisó varios capítulos y ejerció de

INCLUIDO CON EL LIBRO EN FORMA TOTALMENTE GRATUITA

CD-ROM interactivo de química analítica, versión 1.0

Al contener numerosas herramientas prácticas, el nuevo CD-ROM interactivo de química analítica se puede utilizar en combinación con este libro de texto para mejorar la comprensión de los conceptos de la química analítica. Las partes del texto que se tratan en el CD-ROM tienen un icono de IntelligentTutor (tutor inteligente), Guided Simulation (simulación guiada) o Media-Based Exercises (ejercicios multimedia), según corresponda, por lo que los estudiantes pueden seguirlo e identificar los pasajes correspondientes del texto de forma más sencilla. El CD-ROM también incluye un capítulo dedicado a diversos métodos seleccionados de análisis, que explica con detalle 57 experimentos de laboratorio que abarcan muchos de los principios y aplicaciones explicados en el libro. El CD-ROM se incluye con todos los ejemplares nuevos del libro y contiene tutoriales sobre estadísticas, equilibrios, espectrofotometría, química electroanalítica, cromatografía, espectroscopía de absorción atómica y análisis gravimétricos y de combustión.

COMPLEMENTOS

Este libro cuenta con complementos en inglés para el instructor y sólo se proporcionan a los profesores que adopten la presente obra como texto para sus cursos. Para mayor información, favor de comunicarse a las oficinas de nuestros representantes:
clientes@thomsonlearning.com.mx

Fundamentos de

Química analítica

Octava edición

CAPÍTULO 1

Naturaleza de la química analítica

La química analítica es una ciencia de medición basada en un conjunto de ideas y métodos que son útiles en todos los campos de la ciencia y la medicina. Un ejemplo interesante del poder e importancia de la química analítica ocurrió el 4 de julio de 1997, cuando la nave espacial Mars Pathfinder llegó a su destino en Ares Vallis, en Marte, y permitió dejar salir de su cuerpo en forma tetraédrica el vehículo todoterreno Sojourner *para explorar la superficie marciana. El mundo estaba fascinado con la misión de la Pathfinder. Como resultado, numerosas páginas web en internet que seguían la misión, prácticamente se colapsaron por millones de navegantes que seguían de cerca el avance del diminuto* Sojourner *en búsqueda de información sobre el Planeta Rojo. El experimento clave del Sojourner incluía el uso de la espectrometría de rayos X de protones alfa (EXPA), en la que se combinan tres avanzadas técnicas instrumentales, de espectroscopia de dispersión de Rutherford, espectroscopia de emisión de protones y fluorescencia de rayos X. Los datos de EXPA se enviaron al Pathfinder, que los transmitió a la Tierra para su análisis posterior, con el fin de determinar la identidad y concentración de muchos de los elementos de la tabla periódica*[1]. *Determinar la composición de elementos*

---

[1] Información detallada acerca de la instrumentación de EXPA a bordo del *Sojourner* se puede encontrar en nuestra página web, **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Recursos de capítulo, seleccione trabajos de la Web. En la sección correspondiente al Capítulo 1 y sus vínculos se encuentra una descripción general de la instrumentacióndel *Sojourner*, un artículo en el que se describe la operación detallada de los instrumentos EXPA y los resultados del análisis de elementos de diversas rocas de marte.

de las rocas de marte permitió que los geólogos las identificaran rápidamente y las compararan con las rocas terrestres. La misión del Pathfinder es un ejemplo espectacular que ilustra la aplicación de la química analítica a problemas prácticos. Los experimentos a bordo de la nave espacial y los datos obtenidos de la misión también muestran cómo la química analítica se aprovecha de la ciencia y la tecnología así como de disciplinas tan diversas como la química y la física nuclear, para identificar y determinar las cantidades relativas de sustancias en muestras de materia.

El ejemplo del Pathfinder *muestra cómo un análisis requiere información tanto cualitativa como cuantitativa. El* ***análisis cualitativo*** *establece la identidad química de las especies en la muestra. El* ***análisis cuantitativo*** *determina la cantidad relativa de esas especies, o* ***analitos****, en forma numérica. Los datos del espectrómetro EXPA del* Sojourner *contienen ambos tipos de información. En este experimento la separación química de los diversos elementos que contenían las rocas no fue necesaria. Lo más común es que un paso de separación sea parte necesaria del proceso analítico. Como veremos más adelante, el análisis cualitativo suele ser parte integral del paso de separación, y la determinación de la identidad de los analitos es un paso esencial unido al análisis cuantitativo. En este libro veremos métodos cuantitativos de análisis, métodos de separación y los principios en que se basan estas operaciones.*

El análisis cualitativo revela la *identidad* de los elementos y compuestos de una muestra.

El análisis cuantitativo indica la *cantidad* de cada sustancia en una muestra.

Los analitos son los componentes de una muestra que se pretende determinar.

1A FUNCIÓN DE LA QUÍMICA ANALÍTICA

La química analítica se aplica en la industria, la medicina y todas las ciencias. Consideraremos algunos ejemplos: Las concentraciones de oxígeno y dióxido de carbono se determinan todos los días en millones de muestras sanguíneas para el diagnóstico y tratamiento de enfermedades. Las cantidades de hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono presentes en los gases del escape de motores automovilísticos se miden para evaluar la efectividad de los dispositivos de control de la contaminación atmosférica. Las mediciones cuantitativas de calcio ionizado en el suero sanguíneo ayudan a diagnosticar las enfermedades de las glándulas paratiroides en seres humanos. La determinación cuantitativa de nitrógeno en los alimentos establece su contenido de proteínas y, por tanto, su valor nutricional. El análisis del acero durante su producción permite ajustar las concentraciones de elementos como el carbono, níquel y cromo, para lograr la fuerza,

Paisaje de Marte. [illegible]



dureza, resistencia a la corrosión y ductilidad deseadas. El contenido de mercaptano del gas para uso doméstico se vigila continuamente con el fin de garantizar que dicho gas tenga un aroma fácilmente distinguible desagradable para que las personas adviertan posibles fugas de riesgo. Los agricultores modifican sus programas de fertilización e irrigación para satisfacer en cada caso las necesidades variables de las plantas durante su fase de crecimiento, para lo cual evalúan esas necesidades a partir de análisis cuantitativos de las mismas plantas y del suelo donde crecen.

Las medidas analíticas cuantitativas también desempeñan una función vital en muchas áreas de investigación de la química, bioquímica, biología, geología, física y otras ciencias. Por ejemplo, las medidas cuantitativas de los iones potasio, calcio y sodio en los líquidos corporales de animales permiten que los fisiólogos estudien la función que esos iones tienen en la conducción de impulsos nerviosos y en la contracción y relajación musculares. Los químicos estudian los mecanismos de las reacciones químicas mediante estudios de porcentajes o estimaciones de reacción. El porcentaje de consumo de los reactivos o de formación de los productos en una reacción química pueden calcularse a partir de mediciones cuantitativas efectuadas a intervalos de tiempo iguales. Los científicos de materiales recurren mucho a los análisis cuantitativos del germanio cristalino y silicio en estudios de dispositivos semiconductores. Las impurezas en esos dispositivos tienen intervalos de concentración de 1×10^{-6} a 1×10^{-9}%. Los arqueólogos identifican las fuentes de cristal volcánico (obsidiana) midiendo las concentraciones de elementos minoritarios en muestras obtenidas en diversos puntos. A su vez, dicho conocimiento posibilita el seguimiento de las rutas comerciales prehistóricas de herramientas y armas elaboradas con obsidiana.

Muchos químicos, bioquímicos y químicos médicos dedican mucho tiempo en los laboratorios, recopilando información cuantitativa acerca de sistemas que les revisten importancia e interés. La función central de la química analítica en dicha actividad y muchas otras se ilustra en la Figura 1.1. Todas las ramas de la química hacen uso de las ideas y técnicas de la química analítica. Esta última tiene una función similar respecto a otros muchos campos científicos mencionados en el diagrama. Es frecuente que se califique a la química como *la ciencia central*; su ubicación en el extremo superior y la posición central de la química analítica, en la figura, ponen de relieve tal importancia. La naturaleza interdisciplinaria del análisis químico convierte a éste en una herramienta vital de laboratorios médicos, industriales, gubernamentales y académicos de todo el mundo.

1B MÉTODOS ANALÍTICOS CUANTITATIVOS

Los resultados de un análisis cuantitativo típico se calculan a partir de dos medidas. Una es la masa o volumen de la muestra que se analiza. La segunda es la medida de alguna cantidad proporcional a la del analito en la muestra, como la masa, volumen, intensidad luminosa o carga eléctrica. Esta segunda medida, generalmente, completa el análisis y su naturaleza sirve de base para clasificar los métodos analíticos. Los **métodos gravimétricos** determinan la masa del analito o de algún compuesto relacionado químicamente con él. En los **métodos volumétricos** se cuantifica el volumen de una solución que contiene reactivo suficiente para reaccionar por completo con el analito. Los **métodos electroanalíticos** comprenden la medición de propiedades eléctricas tales como el potencial, corriente, resistencia y cantidad de carga eléctrica. Los **métodos espectroscópicos** se basan en la medida de la interacción de la radiación electromagnética con los átomos o moléculas del analito o en determinar la producción de tal radiación por el analito mismo. Por último, un grupo de mé-

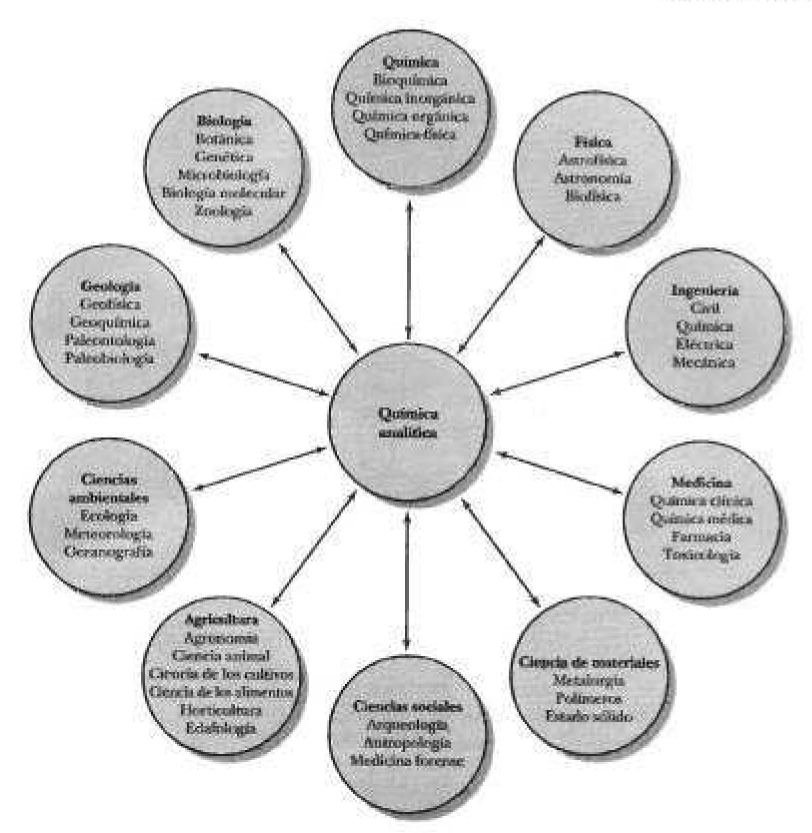


Figura 1.1. Relación entre la química analítica, otras ramas de la química y otras ciencias. La posición central de la química analítica en el diagrama subraya su importancia y la amplitud de sus interacciones con muchas otras disciplinas.

todos varios incluyen la medición de cantidades tales como la proporción de masa sobre carga de las moléculas en la espectrometría de masas, porcentaje de descomposición radiactiva, calor que generan las reacciones, porcentaje de reacciones, conductividad térmica de las muestras, actividad óptica e índice refractivo.

1C UN ANÁLISIS CUANTITATIVO TÍPICO

Un análisis cuantitativo típico incluye la secuencia de pasos que se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 1.2. En algunos casos, es posible omitir uno o más de esos pasos. Por ejemplo, si la muestra ya es líquida, se omitiría el paso de disolución. Los 29 primeros capítulos de este libro se enfocan en los tres últimos pasos de la Figura 1.2. En el paso de la medida se cuantifica una de las propiedades físicas mencionadas en la Sección 1B. En el paso de cálculo, se determina la cantidad rela-

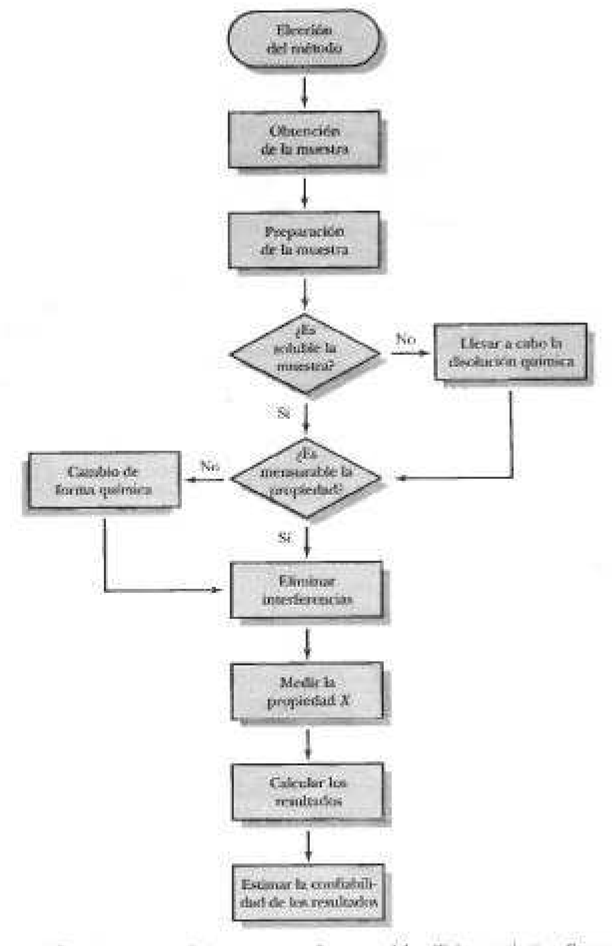


Figura 1.2. Diagrama de flujo que muestra los pasos del análisis cuantitativo. Son varias las posibles rutas en un análisis cuantitativo. En el ejemplo más sencillo, que corresponde a la ruta vertical central, se selecciona un método, se obtiene y procesa la muestra, se disuelve la muestra en un disolvente adecuado, se mide una propiedad del analito, se calculan los resultados y se estima la fiabilidad de estos últimos. Podrían ser necesarias otras rutas, según la complejidad de la muestra y el método elegido.

tiva del analito presente en las muestras. En el paso final, se evalúa la calidad de los resultados y se estima su fiabilidad.

En los párrafos siguientes se presenta una breve panorámica de cada uno de los nueve pasos que se muestran en la Figura 1.2. A continuación, se incluye un estudio de un caso para ilustrar estos pasos y resolver un problema analítico importante y práctico. Los detalles de dicho estudio anuncian muchos de los métodos e ideas que explorará en el estudio de la química analítica.



«HOY, TODO MUNDO QUIERE SABER "¿QUÉ CONTIENEN LOS ALIMENTOS?", "¿QUÉ CONTIENE EL AGUA?", "¿QUÉ CONTIENE EL AIRE?" SIN DUDA ALGUNA, ES LA "EDAD DORADA DE LA QUÍMICA ANALÍTICA"».

1C.1. Elección del método

El primer paso esencial de todo análisis cuantitativo es la elección de un método, como se muestra en la Figura 1.2. Es una elección a veces difícil y que requiere experiencia al igual que intuición. Uno de los primeros factores que se considera en el proceso de elección es el grado de exactitud necesario. Desgraciadamente, la alta fiabilidad casi siempre requiere invertir mucho tiempo. El método elegido suele ser un término medio entre la exactitud necesaria, por un lado, y el tiempo y dinero disponibles para el análisis, por el otro.

Una segunda consideración relacionada con los factores económicos es el número de muestras que se analizará. Si son muy numerosas, es posible dedicar un tiempo significativo a operaciones preliminares, como las de montaje y calibración de instrumentos y equipo, así como a la preparación de soluciones estándar o patrones. En el supuesto de que sólo se tengan una o pocas muestras, sería más apropiado optar por un procedimiento con el que se dediquen o minimicen esos pasos preliminares.

Por último, la complejidad de la muestra y el número de sus componentes siempre influyen en algún grado en la elección del método.

1C.2. Obtención de la muestra

Como se ilustra en la Figura 1.2, el paso siguiente del análisis cuantitativo es la obtención de la muestra. A fin de tener información significativa, debe efectuarse el análisis de una muestra que tenga la misma composición que el resto del material del cual se obtuvo. Cuando dicho material es grande y **heterogéneo**, se requiere mucho esfuerzo para obtener una muestra representativa. Por ejemplo, considere un carro de ferrocarril que contiene 25 toneladas de mineral de plata. El comprador y vendedor del mineral deben acordar el precio, que se basa principalmente en el contenido

Un material es **heterogéneo** si se puede distinguir visualmente o con la ayuda de un microscopio, en las partes en las que está constituido. Son materiales heterogéneos el carbón, el tejido animales y el suelo.

de plata del cargamento. El mineral es por naturaleza heterogéneo: muchos fragmentos que varían en su tamaño y su contenido de plata.

Un **ensayo** es el proceso para la determinación de la porción de una muestra dada que corresponde al material que indica su nombre. Por ejemplo, si se emprende el análisis de una aleación de zinc, su ensayo es un valor numérico específico.

El **ensayo** de este cargamento se realiza con una muestra que pesa apenas 1 g. A fin de que el análisis tenga un significado útil, esa pequeña muestra debe ser representativa de las 25 toneladas (aproximadamente 22 700 000 g) de mineral del cargamento. Aislar 1 g de material que represente la composición promedio de los casi 23 000 000 g del cargamento es una tarea difícil, que requiere la manipulación sistemática y cuidadosa de todo el cargamento. El **muestreo** es el proceso para obtener una pequeña masa de un material cuya composición represente con exactitud a todo el material muestreado. Los detalles del muestreo son tema del Capítulo 8.

► Se *analizan* muestras y se *determinan* sustancias. Por ejemplo, una muestra de sangre se analiza para determinar la concentración de diversas sustancias, como los gases sanguíneos y glucosa. Por lo tanto, se habla de la determinación de estos últimos, *no* de su análisis.

La adquisición de muestras de origen biológico representa un segundo tipo de problema de muestreo. El muestreo de la sangre humana para la determinación de los gases sanguíneos ilustra la dificultad de obtener una muestra representativa de un sistema biológico complejo. La concentración de oxígeno y dióxido de carbono en la sangre depende de diversas variables fisiológicas y ambientales. Por ejemplo, la aplicación incorrecta del torniquete o la flexión de la mano por el paciente puede hacer que fluctúe la concentración sanguínea de oxígeno. Los médicos toman decisiones de vida o muerte basadas en las mediciones de los gases sanguíneos, por lo que se han desarrollado procedimientos estrictos de muestreo y transporte de muestras a los laboratorios clínicos. Esos procedimientos garantizan que la muestra sea representativa del paciente en el momento de su obtención y que su integridad se preserve hasta el momento de su análisis.

Muchos problemas de muestreo son de solución más sencilla que los dos anteriormente descritos. Tanto si el muestreo es sencillo como si es complejo, el analista debe cerciorarse de que la muestra en el laboratorio sea representativa antes de proceder al análisis. El muestreo es frecuentemente el paso más difícil y la fuente de mayores errores. La fiabilidad de los resultados finales del análisis no puede ser mayor que la del paso de muestreo.

1C.3. Preparación de la muestra

El tercer paso del análisis es la preparación de la muestra, como se ilustra en la Figura 1.2. En ciertos casos no se requiere preparación de la muestra antes del paso de medida. Por ejemplo, una vez obtenida una muestra de agua de un río, lago u océano, es posible medir directamente su pH. En muchos casos, debe prepararse la muestra de distintas maneras. El primer paso suele ser la preparación de una muestra de laboratorio.

Preparación de muestras de laboratorio

Una muestra de laboratorio sólida se tritura para disminuir el tamaño de partícula, se mezcla para garantizar su homogeneidad y se almacena durante diferentes periodos antes de proceder a su análisis. La absorción o desorción de agua es posible en cada paso, según la humedad ambiental. La pérdida o ganancia de agua modifica la composición química de los sólidos, por lo que es conveniente desecar las muestras justo antes de iniciar el análisis. También, el contenido de humedad de la muesrra puede determinarse en el mismo momento del análisis con procedimiento analítico aparte.

Las muestras líquidas presentan una leve diferencia a la vez que relacionada con los problemas en el paso de preparación. Si se permite que estén en recipientes abiertos, el disolvente podría evaporarse y, con ello, se modificaría la concentración del analito. En el supuesto de que este último sea un gas disuelto en un líquido, como

en el ejemplo de los gases sanguíneos, el recipiente de la muestra debe estar dentro de un segundo recipiente sellado, quizá durante todo el procedimiento analítico, para impedir su contaminación por los gases atmosféricos. Podrían ser necesarias otra serie de medidas, como la manipulación y medición de la muestra en una atmósfera inerte, para preservar la integridad de la muestra.

Definición de réplicas de muestras

Muchos análisis se llevan a cabo con réplicas de muestras, cuya masa o volumen se determinan con mediciones cuidadosas en las que se usa una balanza analítica o un dispositivo volumétrico preciso. La realización de réplicas mejora la calidad de los resultados y constituye una medida de fiabilidad. Las medidas cuantitativas de réplicas de muestras suelen promediarse y luego se aplican diversas pruebas estadísticas a los resultados para establecer la fiabilidad.

Las réplicas de muestras, son porciones de un material cuyo tamaño es aproximadamente el mismo y que son sometidas a un procedimiento analítico de forma simultánea e idéntica.

Preparación de disoluciones: cambios físicos y químicos

La mayoría de los análisis se llevan a cabo en disoluciones de la muestra preparadas con un disolvente adecuado. En teoría, el disolvente debe disolver toda la muestra, incluido el analito, de manera rápida y completa. Las condiciones de disolución deben ser tales que resulten imposibles las pérdidas del analito. En el diagrama de la Figura 1.2, se plantea la pregunta de si la muestra es soluble en el disolvente elegido. Desgraciadamente, numerosos materiales que deben analizarse son insolubles en disolventes comunes. Ejemplos de ello son los minerales de silicatos, polímeros de alto peso molecular y especímenes de tejidos animales. En tales circunstancias, debe seguirse el diagrama continuando por el cuadro de la derecha y llevar a cabo su modificación química. La conversión del analito en esos materiales en una forma soluble suele ser la tarea más difícil y larga del proceso analítico. Podría requerirse el calentamiento de la muestra con disoluciones acuosas de ácidos fuertes, bases fuertes, agentes oxidantes, agentes reductores o una combinación de estos reactivos. También podría ser necesaria su ignición al aire o con oxígeno, o la fusión de la muestra a alta temperatura en presencia de diversos flujos. Aun cuando el analito se ha disuelto, cabe preguntarse si la muestra tiene una propiedad que es proporcional a la concentración del analito y que sea mensurable. En caso de no serlo, pueden ser necesarios otros pasos químicos para la conversión del analito en una forma susceptible de medida, como se aprecia en la Figura 1.2. Por ejemplo, la determinación del contenido de manganeso del acero requiere oxidar ese elemento, con la formación de MnO_4^-, para medir la absorbancia de la solución coloreada (Capítulo 26). En este punto del análisis, sería factible proceder directamente al paso de medida; pero lo más frecuente es que deban eliminarse interferencias en la muestra antes de las mediciones, como se ilustra en el diagrama.

1C.4. Eliminación de interferencias

Una vez que la muestra está en disolución y se ha convertido el analito en una forma apropiada para su medida, el paso siguiente es eliminar sustancias de la muestra que interfieran en su medida (Figura 1.2). Pocas propiedades químicas o físicas de importancia en el análisis químico son exclusivas de una especie química. Por el contrario, las reacciones utilizadas y las propiedades medidas son características de un grupo de elementos o compuestos. Las especies ajenas al analito con efecto en la medida final se llaman **interferencias** o **interferentes**. Debe idearse un plan para aislar los analitos de las interferencias antes de emprender la medida final. No se cuenta con reglas generales para la eliminación de interferencias; de hecho, la resolución

Una **interferencia** o **interferente** es una especie que causa un error de análisis al intensificar o atenuar (reducir) la cantidad que se mide.

Se dice que son **específicas** las técnicas o reacciones que funcionan únicamente con un analito. Las que se aplican sólo a unos cuantos analitos son **selectivas**.

La matriz o **matriz de la muestra** consiste en todos los componentes de la muestra que contiene un analito.

de este problema puede ser el aspecto más difícil de un análisis. Los métodos de separación se describen en los Capítulos 30-33.

1C.5. Calibración y medida de la concentración

Todos los resultados analíticos dependen de una medición final X de una propiedad física o química de un analito, como se muestra en la Figura 1.2. Esta propiedad varía de manera conocida y reproducible con la concentración, C_A, del analito. En teoría, la medida de la propiedad es directamente proporcional a la concentración, es decir:

$$C_A = kX$$

donde k es una constante de proporcionalidad. Salvo dos excepciones, los métodos analíticos que requieren la determinación empírica de k con estándares o patrones químicos cuya C_A es conocida[2]. Así el proceso de determinación de *k es un paso importante en la mayoría de los análisis*, paso conocido con el nombre de **calibración**. Este proceso se estudia en detalle en el Capítulo 8.

El proceso de determinación de k, que es un paso importante en muchos análisis, se denomina **calibración**.

1C.6. Cálculo de los resultados

Calcular las concentraciones de analitos a partir de datos experimentales suele ser relativamente sencillo, en particular con las calculadoras modernas y computadores. Este paso aparece como el penúltimo en la ruta central de la Figura 1.2. Se basa en datos experimentales iniciales obtenidos en el paso de medida, las características de los instrumentos de medida y la estequiometría de la reacción analítica. Ejemplos de estos cálculos aparecerán a lo largo de este libro.

1C.7. Evaluación de resultados por estimación de su fiabilidad

Como está implícito en la Figura 1.2, los resultados analíticos están incompletos sin una estimación de su fiabilidad. El experimentador debe proporcionar alguna medida de la incertidumbre relacionada con los cálculos obtenidos si se pretende que los datos revistan valor. En los Capítulos 5-7 se presentan métodos detallados para efectuar este paso final importante del proceso analítico.

► Un resultado analítico sin estimación de fiabilidad está desprovisto de valor.

1D FUNCIÓN INTEGRAL DEL ANÁLISIS QUÍMICO: SISTEMAS DE CONTROL POR RETROALIMENTACIÓN

La química analítica no suele ser un fin en sí misma, sino parte de algo más amplio, como el uso de resultados analíticos para mantener o mejorar la salud en pacientes, controlar la concentración de mercurio en los peces, regular la calidad de un producto, determinar el estado de una síntesis o indagar si existe vida en Marte o no. El análisis químico es la herramienta de medida de todos estos ejemplos y de muchos otros. Considere la función del análisis cuantitativo en la determinación y control de la concentración de glucosa en la sangre. El diagrama de la Figura 1.3 ilustra dicho proceso. Los pacientes con diabetes insulinodependientes sufren hiperglucemia, lo que se manifiesta con concentraciones de glucosa en la sangre mayores que los valores normales de 60-95 mg/dl. El ejemplo comienza determinando que el estado ideal está en niveles de glucosa en sangre inferiores a 95 mg/dl. Muchos pacientes

[2] Las dos excepciones son los métodos gravimétricos, que se estudian en el Capítulo 12, y los métodos culombimétricos, que son tema de Capítulo 22. En ambos, es posible calcular k a partir de constantes físicas conocidas.

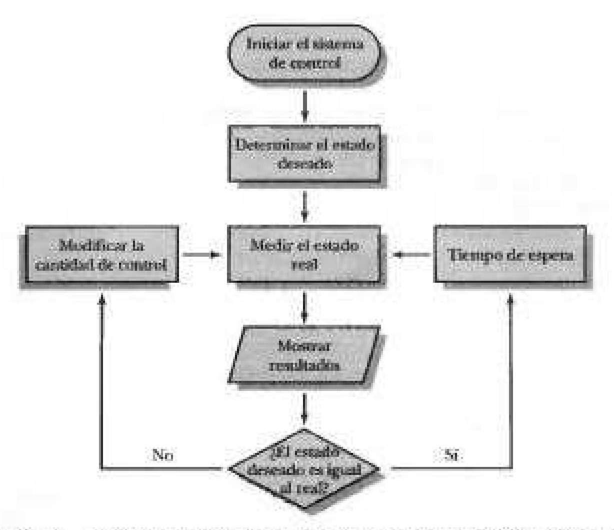


Figura 1.3. Diagrama de flujo de un sistema de retroalimentación. Se determina el estado deseado o ideal, se mide el estado real del sistema y se comparan ambos estados. La diferencia entre ellos sirve para modificar una cantidad controlable, lo que produce un cambio en el estado del sistema. Luego, se realizan de nuevo medidas cuantitativas del sistema y se repite la comparación. La nueva diferencia entre el estado ideal y el real se usa una vez más para cambiar el estado del sistema, si es necesario. El proceso permite la monitorización y retroalimentación continuas para mantener la cantidad controlable y, con ella, el estado real, en los niveles apropiados. El texto describe la monitorización y control de la concentración de glucosa en sangre como ejemplo de un sistema de control por retroalimentación.

deben someterse a la vigilancia de sus valores de glucosa mediante la entrega periódica de muestras a un laboratorio clínico para análisis o medir ellos mismos dicha concentración con un monitor electrónico portátil de glucosa.

El primer paso en la monitorización del proceso es determinar el estado real mediante la obtención de una muestra de sangre del paciente y la medida de la glucosa en ella. Se obtienen los resultados y luego se compara el estado real con el ideal (Figura 1.3). Si los valores de glucosa en sangre medidos exceden de 95 mg/dl, se aumentan los valores de insulina del paciente, susceptibles de control, mediante inyecciones o medicamentos administrados. Después de transcurrido un periodo de tiempo para que la insulina ejerza su efecto, se mide de nuevo la glucosa para conocer si se alcanzó el estado deseado. En el supuesto de que sus valores sean menores que el umbral, se habrán mantenido los valores de insulina y no se requieren dosis adicionales de esta última. Después de un intervalo adecuado, se mide de nuevo la glucosa en sangre y el ciclo se repite. De esta manera, los valores de insulina en la sangre del paciente y, con ellos, las concentraciones sanguíneas de glucosa, se mantienen en el umbral crítico o por debajo de éste, con lo cual se controla su metabolismo.

El proceso de medida y control continuos suele llamarse **sistema de retroalimentación**, y el ciclo de medida, comparación y control, **ciclo de retroalimentación**. Estas ideas son de aplicación muy amplia en sistemas biológicos, biomédicos, mecánicos y electrónicos. El análisis químico tiene una función central en una amplia gama de sistemas, desde la medida y control de la concentración de manganeso en acero hasta el mantenimiento de las concentraciones apropiadas de cloro en una piscina.

RECUADRO 1.1

La muerte de ciervos: un estudio de un caso que ilustra el uso de la química analítica para resolver un problema toxicológico

Las herramientas de la química analítica moderna son de un amplio uso en las investigaciones ambientales. En este recuadro, se describe un estudio en el que se usó el análisis cuantitativo para determinar el agente causal de muertes en una población de ciervos de cola blanca que habitaban una reserva natural en un área recreativa nacional de Kentucky, EUA. Se parte de la descripción del problema y luego se muestra la forma de utilizar los pasos de la Figura 1.2 para resolver el problema analítico. Este estudio también ilustra la aplicación de los análisis químicos en un amplio contexto como parte integral de un sistema de control por retroalimentación, de conformidad con la Figura 1.3.

El problema

El problema se inició cuando un guardabosque encontró muerto a un ciervo de cola blanca cerca de un estanque en terrenos de la Lakes National Recreation Area, en el occidente de Kentucky, EUA. El guardabosque solicitó la ayuda del químico de un laboratorio de diagnóstico veterinario estatal para investigar la causa de muerte, para prevenir el fallecimiento de más ciervos.

El guardabosque y el químico investigaron el lugar donde se encontraron los restos descompuestos del ciervo. Dado el avanzado de estado de descomposición, fue imposible obtener muestras de tejido orgánico en buen estado. Unos cuantos días después de encontrar estos restos, el guardabosque localizó otros dos ciervos muertos, en un lugar cercano al del primer fallecimiento. El químico fue llamado a dicho lugar, donde conjuntamente con el guardabosque recogieron los restos y los transportaron en una camioneta al laboratorio de diagnóstico veterinario. Después, los investigadores realizaron un examen minucioso del área circundante en busca de pistas sobre la causa de los fallecimientos.

La búsqueda abarcó casi 0.8 ha en torno al estanque. Los investigadores observaron que el pasto alrededor de los postes eléctricos cercanos estaba marchito y descolorido. Se plantearon la posibilidad de que se hubiera aplicado un herbicida al pasto. Un ingrediente habitual de los herbicidas es el arsénico en diversas formas, como el trióxido de arsénico, arsenito de sodio o los metanoarsenatos monosódico o disódico. El último de ellos es la sal disódica del ácido metanoarsénico, $CH_3AsO(OH)_2$, muy soluble en agua y utilizado como ingrediente activo de muchos herbicidas. La actividad herbicida del metanoarsenato disódico se debe a su reactividad con los grupos sulfhidrilo (S—H) del aminoácido cisteína. Cuando este aminoácido de las enzimas vegetales reacciona con los compuestos arsenicales, se inhiben las funciones enzimáticas y la planta muere tarde o temprano. Desafortunadamente, en animales suceden efectos químicos similares. Así pues, los investigadores recogieron muestras del pasto muerto y descolorido para someterlas a pruebas junto con las muestras de los órganos de los ciervos. Analizaron esas muestras para confirmar la presencia de arsénico y, en su caso, determinar la concentración.

Elección de un método

Un procedimiento para la determinación cuantitativa del arsénico en muestras biológicas aparece en los métodos publicados de la Association of Official Analytical Chemists (AOAC) estadounidense[3]. Consiste en la destilación del arsénico como arsina, que luego se determina por medidas colorimétricas.

Tratamiento de la muestra: obtención de muestras representativas

En el laboratorio, se disecó a los ciervos y se extrajeron sus riñones para análisis. La elección de estos órganos se debió a que el supuesto agente patógeno (arsénico) se elimina rápidamente de los organismos animales por las vías urinarias.

Tratamiento de la muestra: preparación de una muestra de laboratorio

Cada riñón se cortó en trozos y se homogeneizó en una licuadora de alta velocidad. Este paso redujo el tamaño de los trozos de tejido y homogeneizó la muestra de laboratorio resultante.



Los ciervos de cola blanca han proliferado en muchas partes de Estados Unidos.

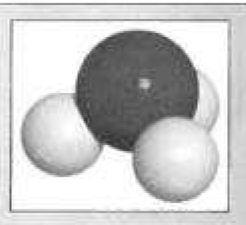
[3] *Official Methods of Analysis*, 15.ª ed., p. 626. Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists, 1990.

Tratamiento de la muestra: definición de réplicas de muestras
Se colocaron en crisoles de porcelana tres muestras de 10 g cada una de tejido homogeneizado de cada ciervo.

Transformación química: disolución de las muestras
La obtención de una disolución acuosa del analito para su análisis requirió la incineración seca de la muestra a la atmósfera para convertir su matriz orgánica en dióxido de carbono y agua. Este proceso incluyó calentar con cuidado cada crisol y la muestra a llama abierta, hasta que la muestra dejó de humear. Luego, se colocó el crisol en un horno y se calentó a 555 °C durante 2 h. La incineración seca sirvió para liberar el analito del material orgánico y convertirlo en pentóxido de arsénico. El sólido desecado de cada crisol de muestra se diluyó en HCl diluido, con lo que el As_2O_5 se convirtió en H_3AsO_4 soluble.

Eliminación de interferencias
El arsénico se puede separar de otras sustancias que pudieran interferir en su análisis al convertirlo en arsina, AsH_3, gas tóxico e incoloro que se obtiene al tratar una solución de H_3AsO_3 con zinc. Las disoluciones resultantes de las muestras de ciervos y pasto se combinaron con Sn^{2+} y se agregó una pequeña cantidad de ion yoduro para catalizar la reducción del H_3AsO_4 en H_3AsO_3, conforme a la siguiente reacción:

$$H_3AsO_4 + SnCl_2 + 2HCl \rightarrow H_3AsO_3 + SnCl_4 + H_2O$$



A lo largo del libro, se presentan modelos de moléculas importantes en química analítica. Aquí se ilustra la arsina, AsH_3, gas tóxico e incoloro con desagradable olor a ajo. Los métodos analíticos que requieren la generación de arsina deben realizarse con cautela y ventilación apropiada.

el H_3AsO_3 se convirtió en AsH_3 mediante la adición de zinc, como sigue:

$$H_3AsO_3 + 3Zn + 6HCl \rightarrow AsH_3(g) + 3ZnCl_2 + 3H_2O$$

La reacción completa se llevó a cabo en matraces equipados con un tapón conectado a un tubo de salida, de modo que la arsina se pueda recoger en una disolución absorbente, como se ilustra en la Figura 1R.1. El sistema garantiza que las interferencias se queden en el matraz de reacción y que sólo la arsina se recoja en el absorbente contenido en recipientes transparentes especiales, llamados tubos de ensayo.

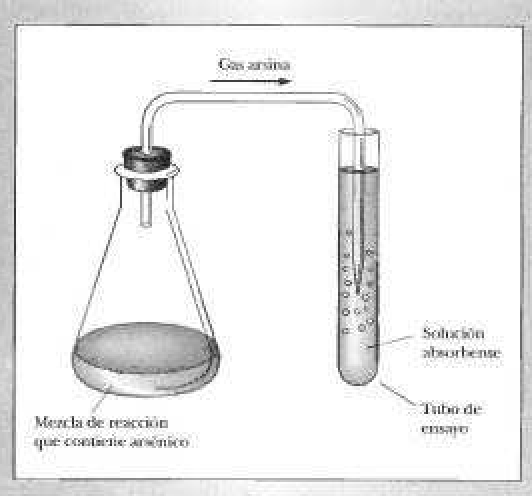
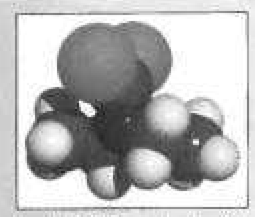


Figura 1R.1. Aparato de fácil construcción para generar arsina, AsH_3.



Modelo molecular del dietilditiocarbamato. Este compuesto es un reactivo analítico usado en la determinación de arsénico, como se detalla en este recuadro.

La arsina burbujea al entrar en la disolución en el tubo de ensayo, y reacciona con el dietilditiocarbamato de plata para formar un compuesto complejo de color, según la ecuación siguiente:

$$AsH_3 + 6Ag^+ + 3\left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ \quad \end{matrix} \!\!\! \searrow N{-}C{\overset{\nearrow S}{\underset{\searrow S}{}}} \atop C_2H_5 \nearrow \right] \longrightarrow As\left[(C_2H_5)_2N{-}CS_2\right]_3 + 6Ag + 3H^+$$

rojo

Medida de la cantidad del analito

La cantidad de arsénico en cada muestra se determinó mediante el instrumento llamado espectrofotómetro, con la cual se midió la intensidad del color rojo formado en los tubos. Como se detalla en el Capítulo 26, el espectrofotómetro permite obtener un número, llamado **absorbancia**, que es directamente proporcional a la intensidad del color, el cual a su vez lo es respecto de la concentración de la especie que genera el color en cuestión. El uso de la absorbancia para fines analíticos requiere obtener una curva de calibración midiendo la absorbancia de varias soluciones de concentraciones conocidas del analito. La parte superior de la Figura 1R.2 muestra que el color se vuelve más intenso a medida que aumenta el contenido de arsénico de los estándares de 0 a 25 partes por millón (ppm).

Cálculo de la concentración

La absorbancia de las disoluciones patrón con concentraciones conocidas de arsénico se representan en una gráfica para producir una curva de calibración, que aparece en la parte inferior de la Figura 1.2. Cada línea vertical entre las partes superior e inferior de dicha figura relaciona a una solución con su punto correspondiente en la gráfica. La intensidad del color de cada solución se representa mediante su absorbancia, que aparece en la gráfica en el eje vertical de la curva de calibración. La absorbancia aumenta de 0 a casi 0.72 conforme la concentración de arsénico lo hace de 0 a 25 ppm. La concentración del arsénico en cada disolución patrón corresponde a las líneas verticales en la cuadrícula de la curva de calibración. Posteriormente, esta curva se usa para determinar las concentraciones de las dos soluciones desconocidas mostradas a la derecha de la figura. Primero, se busca la absorbancia de las disoluciones desconocidas en el eje de absorbancia de la gráfica, para después leer las concentraciones respectivas en el eje de concentraciones. Las líneas que van desde los tubos de ensayo a la curva de calibración muestran que las concentraciones de arsénico en los dos ciervos fueron de 16 y 22 ppm, respectivamente.

El arsénico en el tejido renal de animales es tóxico cuando excede valores de unos 10 ppm, de modo que es probable que los ciervos estuvieran muertos por la ingestión de un compuesto de arsénico. Las pruebas también demostraron que las muestras de pasto contenían unos 600 ppm de arsénico. Se trata de valores muy altos e indicativos de que el pasto había sido rociado con un herbicida arsenical. Los investigadores llegaron a la conclusión de que los ciervos probablemente fallecieron a consecuencia de la ingestión del pasto envenenado.

Estimación de la fiabilidad de los datos

Los datos de estos experimentos se analizaron con métodos estadísticos que se describen en los Capítulos 5-7. Se calculó el promedio de las tres mediciones de absorbancia para cada una de las disoluciones estándar de arsénico y las muestras de los ciervos. La absorbancia promedio de las réplicas es una medida de la concentración de arsénico más fiable que una sola medida. El análisis de mínimos cuadrados de los datos de patrones (Sección 8C) se usó para encontrar la recta óptima entre los puntos y para calcular la concentración de las muestras desconocidas, así como sus incertidumbres y límites de confianza estadísticos.

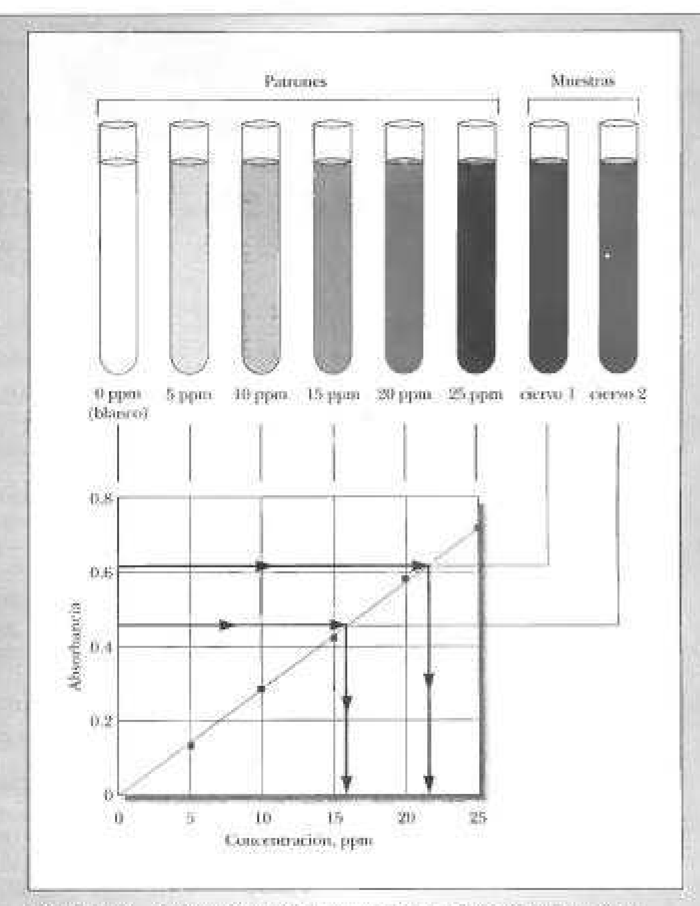


Figura 1R.2. Construcción y uso de una curva de calibración para determinar la concentración del arsénico. La absorbancia de las disoluciones en los tubos de ensayo se mide con un espectrofotómetro. Los valores de absorbancia se representan gráficamente frente a la concentración de las disoluciones en los tubos, como se ilustra en la gráfica. Por último, se lee la concentración de las disoluciones desconocidas en la gráfica, según lo indican las flechas oscuras.

En este análisis, la formación del producto con color intenso sirvió para confirmar la presencia probable del arsénico y obtener una estimación fiable de su concentración en los ciervos y el pasto. Basándose en los resultados, los investigadores recomendaron suspender el uso de herbicidas arsenicales en el área de vida silvestre para proteger a los ciervos y otros animales herbívoros de dicha área.

Este estudio ilustra la forma de aplicar el análisis químico en la identificación y determinación de cantidades de sustancias químicas peligrosas en el ambiente. Muchos métodos e instrumentos de química analítica se usan sistemáticamente para la obtención de información vital en estudios ambientales y toxicológicos de este tipo. El diagrama de sistema de la Figura 1.3 sería aplicable en este estudio. El estado deseado está en una concentración de arsénico

menor que el valor tóxico. El análisis químico se aplica para determinar el estado real, o la concentración de arsénico en el ambiente, y este valor se compara con la concentración deseada. Así se usa la diferencia para determinar las acciones apropiadas (como disminuir el uso de herbicidas arsenicales) a fin de garantizar que los ciervos no sufran envenenamiento por cantidades excesivas de arsénico en el ambiente, que en este ejemplo es el sistema de control.

PARTE I

Herramientas de la química analítica

CAPÍTULO 2

Sustancias químicas, aparatos y operaciones unitarias en química analítica

En el corazón de la química analítica se encuentran un conjunto de operaciones y equipos necesarios para el trabajo de laboratorio en esta disciplina y que sirven como fundamento para su crecimiento y desarrollo. En esta fotografía una estudiante efectúa una operación en el proceso de determinación de nitrógeno de una muestra de materia orgánica, utilizando el método de Kjeldahl. A pesar de que este método se desarrolló hace casi un siglo, todavía se utiliza en agricultura y el estudio de los suelos.



En este capítulo se hará una introducción a las herramientas, las técnicas y las sustancias químicas que utilizan los químicos analíticos. El desarrollo de estas herramientas tiene su origen hace alrededor de dos siglos y continúa en la actualidad. Conforme ha avanzado la tecnología de la química analítica con el desarrollo de balanzas analíticas electrónicas, valoradores automatizados e instrumentos controlados con computadores, también ha avanzado la velocidad, conveniencia, exactitud y precisión de los métodos analíticos. Por ejemplo, la determinación de la masa de una muestra, que requería entre 5 y 10 minutos hace 40 años, actualmente se logra en unos cuantos segundos. Los cálculos que necesitaban entre 10 y 20 minutos utilizando tablas de logaritmos, ahora se pueden realizar de manera casi instantánea con una hoja de datos en un programa informático. La experiencia en la utilización de estas innovaciones tecnológicas hace que la gente se muestre impaciente con algunas de las tediosas técnicas clásicas de la química analítica. Es esta impaciencia la que conduce al desarrollo de metodologías cada vez mejores. Así, muchos métodos se modifican para aumentar la velocidad o la conveniencia sin sacrificar la exactitud o la precisión.

Sin embargo, debe hacerse hincapié en que muchas de las operaciones unitarias de los laboratorios de análisis son atemporales. Han evolucionado gradualmente a lo largo de los dos siglos pasados. En alguna ocasión, el sentido que se da en este capítulo puede parecer poco didáctico. Aunque la intención es explicar la razón por la que las operaciones se realizan de la forma en que se describen, el estudiante podría intentar modificar un procedimiento o saltarse un paso en algún momento, para ahorrar tiempo y esfuerzo. El estudiante debe ser cuidadoso al modificar las técnicas y los procedimientos y siempre bajo instrucciones del profesor teniendo en cuenta las consecuencias. Dichas modificaciones pueden ser la causa de resultados imprevistos que incluyan niveles no aceptables en exactitud o precisión o, en el peor de los casos, algún posible accidente. Actualmente, el tiempo que se requiere para preparar cuidadosamente una disolución patrón de hidróxido de sodio es casi el mismo que se requería hace 100 años.

El manejo de las herramientas en química analítica será de utilidad en los cursos de química y en los relacionados con los campos científicos. Además, el esfuerzo del estudiante será recompensado con la satisfacción de haber realizado un análisis con estándares o patrones de buenas prácticas analíticas y con los niveles de exactitud y precisión en función de los límites de la técnica.

2A SELECCIÓN Y MANEJO DE REACTIVOS Y OTRAS SUSTANCIAS

La pureza de los reactivos es fundamental para la exactitud que se obtiene en cualquier análisis. Por consiguiente, es importante que la calidad de un reactivo esté en función del uso al que se destine.

2A.1. Clasificación de las sustancias

Grado del reactivo

Las sustancias con grado de reactivo deben ajustarse a los patrones mínimos establecidos por el *Reagent Chemical Committee of de American Chemical Society* (ACS)[1] [Comité de Sustancias Reactivas de la Sociedad Química Americana] y siempre que sea posible son las que se deben utilizar en el trabajo analítico. Algunos proveedores señalan en sus productos los límites máximos de impurezas permitidas según las especificaciones de la ACS; otros muestran las concentraciones reales para las distintas impurezas.

Patrón primario

Las cualidades requeridas para un **patrón** o **estándar primario**, además de una pureza extraordinaria, se establecen en la Sección 13A.2. Los reactivos patrones primarios han sido analizados cuidadosamente por el proveedor y el resultado se muestra en el etiquetado del envase. El National Institute of Standards and Technology [Instituto Nacional de Estándares y Tecnología] es una fuente excelente de patrones primarios. Esta institución también proporciona **patrones o estándares de referencia**, que son sustancias complejas analizadas exhaustivamente[2].

► El National Institute of Standards and Technology (NIST) es el nombre actual de lo que anteriormente era National Bureau of Standards (Oficina Nacional de Estándares).

Reactivos químicos para propósitos especiales

También se dispone de sustancias que se han preparado para alguna aplicación especial. Entre éstas se hallan los disolventes para espectrofotometría y cromatografía líquida de alta resolución. En estos casos se proporciona la información pertinente según el uso que se pretende. Por ejemplo, los datos que se proporcionan con un disolvente espectrofotométrico deben incluir su absorbencia a longitudes de onda seleccionadas así como su longitud de onda de corte en el ultravioleta.

2A.2. Reglas para el manejo de reactivos y disoluciones

Para que un análisis químico sea de buena calidad se necesitan reactivos de una pureza establecida. Un frasco recién abierto de una sustancia con grado de reactivo nor-

[1] Committee on Analytical Reagents, *Reagent Chemicals*, 9.ª ed. Washington, DC: American Chemical Society, 2000.

[2] El Standard Reference Materials Program (SRMP) [Programa de Sustancias Estándar de Referencia] del NIST tiene a la venta miles de sustancias de referencia. El NIST cuenta con un catálogo, publicado en internet, con la lista de precios, al que se puede tener acceso por medio de la página web principal de NIST en la dirección www.nist.gov. Y se pueden comprar directamente.

malmente se puede utilizar con confianza; tener la misma confianza cuando el frasco está semivacío sólo se justifica por la forma en que se haya manejado después de haberse abierto. Para evitar la contaminación accidental de los reactivos y disoluciones se deben seguir las siguientes reglas.

1. Seleccionar el mejor grado de la sustancia disponible para el trabajo analítico. Siempre que sea posible emplear el frasco de menor tamaño que pueda proporcionar la cantidad deseada.
2. Volver a colocar la tapa en el frasco *inmediatamente* después de tomar el reactivo; no dejar que lo haga otra persona.
3. Tomar los tapones de los frascos de reactivo entre los dedos; nunca dejarlos sobre la mesa.
4. *A menos que se indique otra cosa, nunca devolver a un frasco cualquier exceso de reactivo.* El dinero que se ahorra al regresar los excesos queda superado por el riesgo de contaminar todo el frasco.
5. A menos que se indique otra cosa, jamás introducir espátulas, cucharillas o cuchillos dentro de un frasco que contenga una sustancia sólida. En lugar de ello, agitar vigorosamente el frasco tapado o golpearlo suavemente contra una mesa de madera para romper cualquier incrustación; entonces, verter la cantidad deseada. Si esto no funciona, utilizar una cucharilla de porcelana limpia.
6. Mantener limpio y pulcro el anaquel de reactivos y la balanza del laboratorio. Limpiar de inmediato cualquier salpicadura, incluso cuando alguien más esté esperando para utilizar la misma sustancia.
7. Respetar los reglamentos locales referentes a la disposición de excesos de reactivos y soluciones.

2B LIMPIEZA Y MARCADO DEL MATERIAL DE LABORATORIO

Un análisis químico se realiza comúnmente por duplicado o triplicado. Así, se debe marcar cada vaso que contenga una muestra de manera que se pueda identificar su contenido. Los matraces, vasos y algunos crisoles tienen pequeñas áreas grabadas sobre las que se pueden hacer marcas semipermanentes con un lápiz.

Existen tintas especiales para marcar superficies de porcelana. La marca se hace permanente en el vidrio por calentamiento a una temperatura elevada. Se puede usar una solución de cloruro de hierro(III) para marcar, aunque no es tan satisfactoria como la preparación comercial.

◄ A menos que se indique hacerlo de otra forma, no secar las superficies interiores del material de vidrio o porcelana.

Antes de utilizar cada vaso, matraz o crisol que vaya a contener una muestra, debe limpiarse perfectamente. El material debe lavarse con una disolución detergente caliente y después debe enjuagarse, primero con grandes cantidades de agua corriente y finalmente varias veces con agua desionizada[1]. El material de vidrio limpio debe cubrirse con una capa uniforme de agua. *En casos muy raros es necesario secar la superficie interior del material de vidrio antes de utilizarlo*; el secado es, en el mejor de los casos, una pérdida de tiempo y, en el peor, una fuente potencial de contaminación.

Puede utilizarse un disolvente orgánico como benceno o acetona para eliminar películas de grasa. Los proveedores también venden preparaciones para eliminar dichas películas.

[1] Las referencias al agua desionizada en este capítulo y en el Capítulo 37 se aplican también al agua destilada.

2C EVAPORACIÓN DE LÍQUIDOS



Figura 2.1. Dispositivo para la evaporación de un líquido.

Con frecuencia es necesario reducir el volumen de una disolución que contiene un soluto no volátil. En la Figura 2.1 se muestra cómo se lleva a cabo esta operación. El vidrio de reloj apoyado a una varilla permite que el vapor escape y proteja la disolución restante de una contaminación accidental. El empleo de ganchos de vidrio para proporcionar espacio entre el borde del vaso y un vidrio de reloj convencional es menos satisfactorio que el uso del vidrio de reloj, como se muestra en la Figura 2.1.

A menudo resulta difícil controlar la evaporación por la tendencia de algunas disoluciones a sobrecalentarse localmente. El **burbujeo** que resulta puede ser suficientemente vigoroso para ocasionar una pérdida parcial de la disolución. Un calentamiento cuidadoso y suave reducirá al mínimo el peligro de esa pérdida. Cuando se permite su uso, las perlas de vidrio también disminuyen el burbujeo.

El **burbujeo** es repentino, con frecuencia una ebullición violenta, que tiende a salpicar la disolución fuera de su recipiente.

Durante la evaporación se pueden eliminar algunas especies no deseadas. Por ejemplo, se pueden eliminar de una disolución los cloruros y nitratos agregando ácido sulfúrico y evaporando hasta que se observe la formación y eliminación de humos blancos de trióxido de azufre (esta operación debe hacerse en una campana de extracción). La urea es útil para eliminar el ion nitrato y los óxidos de nitrógeno de las disoluciones ácidas. La eliminación de cloruro de amonio se logra por la adición de ácido nítrico concentrado y la evaporación de la disolución hasta un volumen pequeño. El ion amonio se oxida rápidamente por calentamiento; entonces la disolución se evapora a sequedad.

En general, los constituyentes orgánicos se eliminan de una disolución mediante la adición de ácido sulfúrico y calentamiento en una campana, hasta la aparición de humos de trióxido de azufre; este proceso se conoce como **combustión húmeda**. Se puede agregar ácido nítrico al final del calentamiento para acelerar la oxidación de los restos de materia orgánica.

La **combustión húmeda** es la oxidación de los constituyentes de una muestra con reactivos oxidantes como el ácido nítrico, el ácido sulfúrico, el peróxido de hidrógeno o el bromo acuoso, o una combinación de estos reactivos.

2D MEDICIONES DE MASA

En la mayoría de los análisis se debe utilizar una *balanza analítica* para obtener pesadas con una gran precisión. Las *balanzas de laboratorio*, menos precisas, se emplean también para mediciones de masa cuando las exigencias de fiabilidad no son críticas.

2D.1. Tipos de balanzas analíticas

Por definición, una **balanza analítica** es un instrumento para pesar cuya capacidad abarca un intervalo desde 1 g hasta algunos kilogramos, con una precisión de al menos una parte en 10^5 de su capacidad máxima. La precisión y exactitud de muchas balanzas analíticas modernas superan una parte en 10^6 de su capacidad total.

Una **balanza analítica** tiene una capacidad de 1 g hasta varios kilogramos y una precisión de por lo menos una parte en 10^5 de su capacidad máxima.

Las balanzas analíticas más comunes (**macrobalanzas**) tienen una capacidad máxima que varía en un intervalo entre 160 y 200 g. Con estas balanzas las mediciones se pueden hacer con una desviación estándar de ±0.1 mg. Las **balanzas semi-microanalíticas** tienen una carga máxima de 10 a 30 g con una precisión de ±0.01 mg. Una **balanza microanalítica** típica tiene una capacidad de 1 a 3 g y una precisión de ±0.001 mg.

Una **macrobalanza** es el tipo más común de balanza analítica; tiene una carga máxima entre 160 y 200 g y una precisión de 0.1 mg.

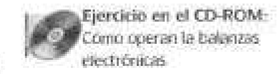
Una **balanza semimicroanalítica** tiene una carga máxima entre 10 y 30 g y una precisión de 0.01 mg.

Una **balanza microanalítica** tiene una carga máxima entre 1 y 3 g y una precisión de 0.001 mg o 1 μg.

La balanza analítica ha evolucionado mucho en las últimas décadas. La balanza analítica tradicional tenía dos platillos pendientes a cada extremo de una varilla de peso ligero que descansaba sobre el borde de una cuchilla localizada en el centro de la varilla. El objeto que se pesaba se colocaba en uno de los platillos; en el otro platillo se colocaban suficientes pesas patrones para restablecer la varilla a su posición original. Pesar con estas **balanzas de brazos iguales** resultaba largo y tedioso.

La primera **balanza analítica de un solo platillo** apareció en el mercado en 1946. La rapidez y conveniencia de pesar con esta balanza era muy superior a la que se podía alcanzar con una balanza tradicional de brazos iguales. Como consecuencia, esta balanza se reemplazó rápidamente en la mayoría de los laboratorios. Actualmente la balanza de un solo platillo se está sustituyendo por la **balanza analítica electrónica**, que no tiene ni varilla ni el borde de cuchilla. Este tipo de balanza se describe en la Sección 2D.2. En algunos laboratorios todavía se utiliza la balanza de un solo platillo, pero por rapidez, rigurosidad, conveniencia, exactitud y capacidad para el control de cálculos y almacenamiento de datos de las balanzas electrónicas se puede asegurar que pronto desaparecerán las balanzas analíticas mecánicas de un solo platillo. En la Sección 2D.3 se muestra brevemente el diseño y operación de la balanza de un solo platillo.

2D.2. La balanza analítica electrónica[4]


Ejercicio en el CD-ROM: Cómo operan las balanzas electrónicas.

En la Figura 2.2 se muestra un diagrama y una fotografía de una balanza analítica electrónica. El platillo se encuentra sobre un cilindro metálico hueco rodeado por una bobina que está fija sobre el polo interior de un imán cilíndrico permanente. Una corriente eléctrica de la bobina crea un campo magnético que sostiene o hace **levitar** el cilindro, el platillo, el brazo indicador, así como cualquier carga que esté sobre el platillo. La corriente se ajusta de modo que el nivel del brazo indicador esté en la posición nula cuando el platillo está vacío. Al colocar un objeto sobre el platillo, éste y el brazo indicador se mueven hacia abajo, lo que aumenta la cantidad de luz que choca en la fotocelda del detector en la posición nula. El incremento de corriente de la fotocelda es amplificado y sirve para alimentar la bobina, creando un campo magnético mayor, lo que hace regresar al platillo a su posición nula original. Un dispositivo como éste, en el cual una pequeña corriente eléctrica hace que un sistema mecánico mantenga una posición nula, se llama **sistema servo**. La corriente necesaria para conservar el platillo y el objeto en la posición nula es directamente proporcio-

Levitar significa hacer que un objeto flote en el aire.

Un **sistema servo** es un dispositivo en el que una pequeña señal eléctrica hace que el sistema mecánico regrese a la posición nula.

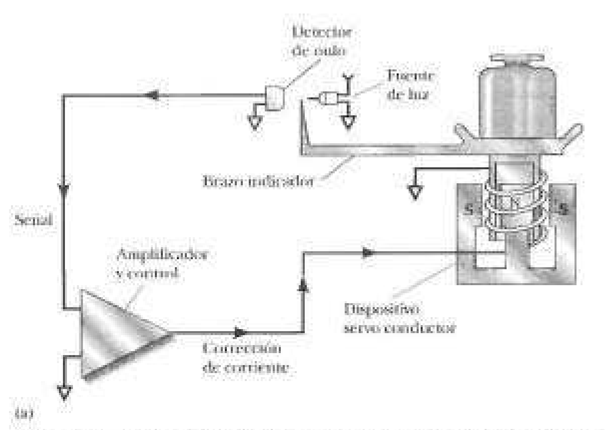




Figura 2.2. Balanza analítica electrónica. (a) Diagrama de bloques. (b) Fotografía de una balanza electrónica [(a) Tomado de R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 973A. Publicado en 1982 por la American Chemical Society.]

[4] Para una explicación más detallada, véanse R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 973A; K. M. Lang, *AMER. Lab.*, **1983**, *15*(3), 72.

nal a la masa del objeto y es fácilmente medida, digitalizada y mostrada. Para calibrar una balanza electrónica se necesita emplear una masa patrón y ajustar la corriente de forma que la masa patrón aparezca en la pantalla.

En la Figura 2.3 se muestran las configuraciones de dos balanzas analíticas electrónicas. En cada una el platillo está sujeto a un sistema de fuerzas conocido como **celda**. La celda incorpora varias **curvaturas** que permiten un movimiento limitado del platillo y evitan que las fuerzas de torsión (que resultan de tener la carga fuera de centro) interrumpan la alineación del mecanismo de la balanza. En la posición nula, el rayo es paralelo al horizonte gravitacional y cada pivote de flexión está en una posición relajada.

En la Figura 2.3a se muestra una balanza electrónica con el platillo colocado bajo de la celda. Con esta disposición se obtiene mayor precisión que con el diseño de carga por arriba que se muestra en la Figura 2.3b. A pesar de esto, tiene una precisión que iguala o supera la de las mejores balanzas mecánicas y además permiten un libre acceso al platillo.

Una tara es la masa de un recipiente para muestras vacío. **Tarar** es el proceso de ajustar la balanza para que la lectura sea de cero con el recipiente vacío sobre el platillo.

Por lo general las balanzas electrónicas efectúan un **control de tara** automático que hace que la lectura de la pantalla sea de cero con un recipiente (una navecilla o un pesa-sustancias) sobre el platillo. La mayoría de las balanzas permiten sobretarar hasta el 100% de su capacidad.

Algunas balanzas electrónicas tienen capacidad y precisión dual. Estas características hacen que disminuya la capacidad desde la que posee una macrobalanza hasta la que tiene una semimicrobalanza (30 g) con su correspondiente ganancia en la precisión a 0.01 mg. Este tipo de balanza son dos balanzas en una.

► En las láminas a color 19 y 20 se muestran fotografías de una balanza electrónica moderna.

Con una balanza analítica electrónica moderna se logra una rapidez sin precedente y una gran facilidad de uso. Por ejemplo, un instrumento se controla tocando una sola barra, en varias posiciones a lo largo de su longitud. Una posición de la barra cambia el instrumento a encendido o apagado, otra calibra automáticamente la balanza frente a una pesa patrón y una tercera pone la pantalla en ceros, con o sin un objeto sobre el platillo. Se obtienen datos de masa muy fiables con poca o casi ninguna práctica o experiencia.

Figura 2.3. Balanzas analíticas electrónicas. (a) Configuración clásica con el platillo debajo de la celda. (b) Diseño de carga superior. Observe que el mecanismo está encerrado en un estuche de vidrio. [(a) De R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 973A. Publicado en 1982 por la American Chemical Society. (b) De K. M. Lang, *Amer. Lab.*, **1983**, *15* (3), 72. Copyright 1983 por International Scientific Communications, Inc.]

2D.3. La balanza analítica mecánica de un solo platillo

Componentes

Aunque difieren considerablemente en apariencia y en características de funcionamiento, todas las balanzas mecánicas, las de brazos iguales y las de un solo platillo, tienen varios componentes en común. En la Figura 2.4 se muestra un diagrama de una balanza mecánica típica de un solo platillo. Lo fundamental de este instrumento es una **varilla** de peso ligero que está sostenida por una superficie plana por un **borde de cuchilla** en forma de prisma (*A*). En el extremo izquierdo de la varilla está fijo un platillo para sostener el objeto que se va a pesar y un juego completo de pesas que se mantienen en su lugar por medio de ganchos. Estas pesas pueden ser retiradas de la varilla una por una, mediante un mecanismo controlado por una serie de botones en el exterior del estuche de la balanza. El extremo derecho de la varilla sostiene un contrapeso que equilibra el platillo y las pesas del extremo izquierdo de la varilla.

Las dos **cuchillas** de una balanza mecánica son un dispositivo de ágata o zafiro en forma de prisma que tiene baja fricción con las dos superficies planas localizadas en el **estribo**; estas superficies también son de ágata o de zafiro.

Cerca del extremo izquierdo de la varilla se encuentra una segunda cuchilla (*B*) que sirve para soportar una segunda superficie plana, situada en el lado interno de un **estribo** que acopla el platillo con la varilla. Las dos cuchillas y sus superficies planas están fabricadas de materiales extraordinariamente duros (ágata o zafiro sintético) y forman dos puntos de apoyo que permiten el movimiento de la varilla y el platillo con una fricción mínima. El funcionamiento de una balanza mecánica depende de la perfección de estos dos puntos de apoyo.

Las balanzas de un solo platillo también están equipadas con un **tope de varilla** y un **tope del platillo**. El tope de la varilla es un dispositivo mecánico que eleva la varilla de forma que su cuchilla central ya no toque la superficie de la varilla y simultáneamente libere al estribo del contacto con la cuchilla externa. El propósito de ambos mecanismos es evitar el deterioro de los cojinetes mientras se colocan o se retiran los objetos del platillo. Cuando está sujeto, el tope del platillo sostiene la mayor parte de la masa del platillo y su contenido, evitando así la oscilación. Los dos topes se controlan con una palanca colocada fuera de la balanza y cada uno debe estar sujeto cuando no se emplee la balanza.

◀ Para evitar que se dañen los filos de las cuchillas y las superficies de los cojinetes, el sistema de detención de una balanza mecánica debe estar sujeto en todo momento, excepto cuando se está efectuando una pesada.

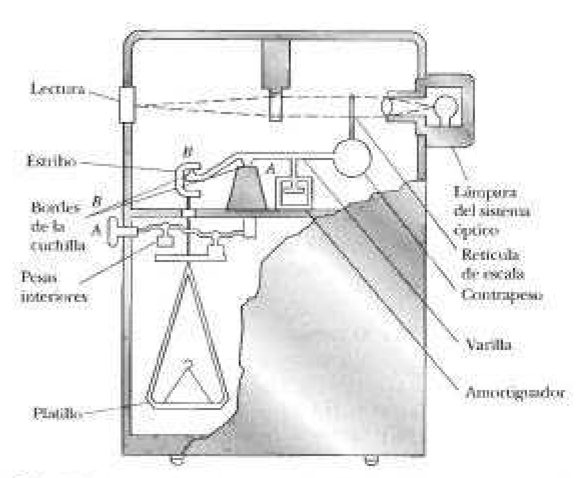


Figura 2.4. Balanza analítica de un solo platillo. (De R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 973A. Publicado en 1982 por American Chemical Society.)

Cerca del extremo de la varilla opuesta al platillo se coloca un **regulador de aire** (conocido también como un **amortiguador**). Este dispositivo consiste en un pequeño pistón que se mueve dentro de un cilindro concéntrico fijo al estuche de la balanza. El aire en el cilindro se expande y se contrae a medida que la varilla se mueve; la varilla se detiene rápidamente como resultado de esa oposición a su movimiento.

Es necesario evitar las corrientes de aire para poder apreciar las pequeñas diferencias en la masa (<1 mg). Por esta razón una balanza analítica siempre está dentro de un estuche equipado con puertas para permitir introducir o sacar objetos.

Pesar con una balanza de un solo platillo

La varilla de una balanza ajustada toma una posición prácticamente horizontal sin ningún objeto en el platillo y todas las pesas en su sitio. Cuando los topes del platillo y la varilla se desajustan, la varilla queda libre para rotar alrededor del borde de la cuchilla. Al colocar un objeto en el platillo, el extremo izquierdo de la varilla se mueve hacia abajo. Se quitan las pesas de la varilla, una por una, hasta que el desequilibrio sea menor que 100 mg. El ángulo de deflexión de la varilla en relación con su posición horizontal original es directamente proporcional a la masa en miligramos que se debe quitar para restablecer la varilla a su posición horizontal original. El sistema óptico que se muestra en la parte superior de la Figura 2.4 mide el ángulo de desviación y lo convierte a miligramos. Hay una **retícula**, que es una pequeña pantalla transparente colocada sobre la varilla, marcada con una escala que lee desde 0 hasta 100 mg. Un rayo de luz pasa a través de la escala hacia una lente amplificadora la cual, a su vez, enfoca una parte pequeña de la escala amplificada hacia una placa de vidrio esmerilado que se localiza en la parte frontal de la balanza. Un vernier permite leer esta escala hasta el 0.1 mg más próximo.

Precauciones durante el empleo de una balanza analítica

Una balanza analítica es un instrumento delicado que se debe manejar con cuidado. Se debe consultar al instructor sobre los detalles para pesar con el modelo particular de balanza que se tenga. Se deben seguir las siguientes reglas generales para trabajar con una balanza analítica, cualquiera que sea la marca y modelo:

1. Centrar la carga sobre el platillo lo mejor posible.
2. Proteger la balanza de la corrosión. Los objetos que se coloquen sobre el platillo deben limitarse a metales no reactivos, plásticos no reactivos y materiales de vidrio.
3. Observar precauciones especiales (véase la Sección 2E.6) para pesar líquidos.
4. Consultar con el instructor si la balanza parece necesitar ajuste.
5. Conservar la balanza y su estuche escrupulosamente limpios. Es útil un pincel de pelo de camello para eliminar cualquier material o polvo que haya caído.
6. Dejar siempre que un objeto que haya sido calentado regrese a la temperatura ambiente antes de pesarlo.
7. Usar pinzas o almohadillas para los dedos con el fin de evitar que los objetos secos se humedezcan.

2D.4. Fuentes de error al pesar

Corrección por flotación[5]

Un **error por flotación** es el error que ocurre cuando la densidad del objeto que se pesa es muy diferente a la de las pesas patrón, con las que se compara.

Un **error por flotación** afectará los datos si la densidad del objeto que se pesa difiere significativamente de las pesas patrón. El origen de este error es la diferencia de la fuerza de flotación ejercida por el medio (aire) sobre el objeto y las pesas pa-

[5] Para mayor información, véase R. Battino y A. G. Williamson, *J. Chem. Educ.*, **1984**, *61*, 51.

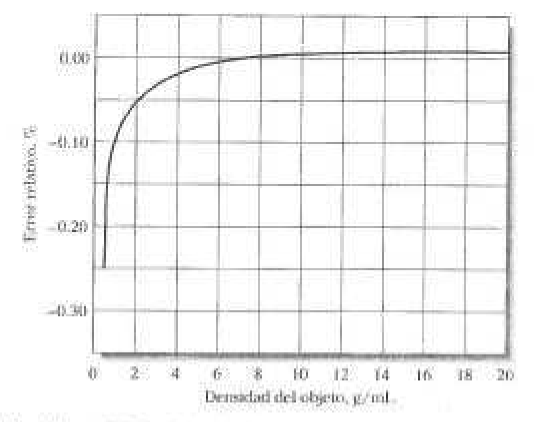


Figura 2.5. Efecto de la flotación sobre los datos (densidad de las pesas = 8 g/cm^3). Gráfica del error relativo como una función de la densidad del objeto pesado.

trón. La corrección de flotación para las balanzas electrónicas[6] se obtiene por medio de la ecuación

$$W_1 = W_2 + W_2\left(\frac{d_{aire}}{d_{obj}} - \frac{d_{aire}}{d_{pesas}}\right) \qquad (2.1)$$

donde W_1 es la masa corregida del objeto, W_2 es la masa de los pesas patrón, d_{obj} es la densidad del objeto, d_{pesa} es la densidad de las pesas y d_{aire} es la densidad del aire desplazado por ellos; d_{aire} tiene un valor de 0.0012 g/cm^3.

El resultado de la Ecuación 2.1 se muestran en la Figura 2.5, en la cual se presenta la gráfica del error relativo debido a la flotación frente a la densidad de los objetos que se han pesado en aire utilizando pesas de acero inoxidable. Observe que el error es menor de 0.1% para objetos que tienen una densidad de 2 g/cm^3 o mayor. Así, rara vez se necesita corregir la masa para la mayoría de los sólidos. Sin embargo no puede decirse lo mismo para los sólidos, líquidos o gases de baja densidad; para éstos, los efectos de la flotación son significativos y se debe hacer una corrección.

El intervalo de la densidad de las pesas utilizadas en las balanzas de un sólo brazo (o para la calibración de balanzas electrónicas) es de 7.8 a 8.4 g/cm^3, dependiendo del fabricante. Para la mayoría de las veces resulta adecuado emplear 8 g/cm^3. Si se requiere una exactitud mayor, se deben consultar las especificaciones de la balanza para obtener los datos necesarios de la densidad.

Efectos de la temperatura

Los intentos para pesar un objeto cuya temperatura es diferente a la del ambiente darán como resultado un error significativo. La causa más común de este problema es el tiempo necesario para que el objeto que se ha calentado regrese a la temperatura

[6] Las correcciones de la flotación por aire para las balanzas mecánicas de un solo platillo son ligeramente diferentes a las de las balanzas electrónicas. Para un análisis de las diferencias en las correcciones, véase M. R. Winward *et al.*, *Anal. Chem.*, 1977, 49, 2126.

EJEMPLO 2.1

Un frasco vacío pesó 7.6500 g y 9.9700 g después de la introducción de un líquido orgánico con una densidad de 0.92 g/cm^3. La balanza está equipada con pesas de acero inoxidable ($d = 8.0$ g/cm^3). Corríjase la masa de la muestra por los efectos de flotación.

La masa aparente del líquido es 9.9700 − 7.6500 = 2.3200 g. Durante ambas pesadas actúa la misma fuerza de flotación sobre el recipiente; así, se necesita considerar sólo la fuerza que actúa sobre los 2.3200 g del líquido. La sustitución de 0.0012 g/cm^3 para d_{aire}, 0.92 g/cm^3 para d_{obj} y 8.0 g/cm^3 para d_{pesas} en la Ecuación 2.1 da

$$W_1 = 2.3200 + 2.3200\left(\frac{0.0012}{0.92} - \frac{0.0012}{8.0}\right) = 2.3227\ \text{g}$$

ambiente. Los errores debidos a la diferencia de temperatura tienen dos fuentes. Primero, las corrientes de convección dentro de la balanza ejercen un efecto de flotación sobre el platillo y el objeto. Segundo, el aire caliente atrapado en un recipiente cerrado pesa menos que el mismo volumen a menor temperatura. Ambos efectos hacen que la masa aparente del objeto sea más baja. Este error puede llegar a ser de 10 a 15 mg para un crisol de filtración de porcelana o para un pesafiltros (Figura 2.6). Los objetos que se han calentado siempre se deben dejar enfriar a temperatura ambiente antes de pesarlos.

► Siempre hay que permitir que los objetos que se han calentado regresen a temperatura ambiente antes de intentar pesarlos.

Otras fuentes de errores

Un objeto de porcelana o de vidrio adquirirá ocasionalmente una carga estática suficiente para hacer que una balanza se comporte de manera errónea; este problema es particularmente serio cuando la humedad relativa es baja. Con frecuencia ocurre

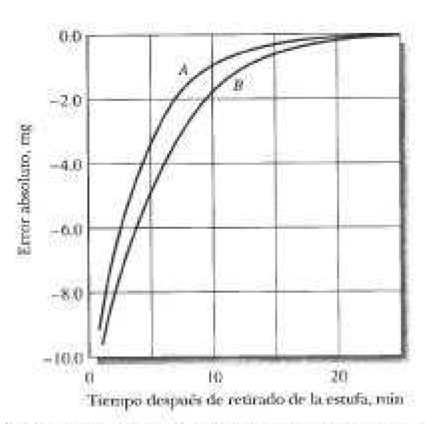


Figura 2.6. Efecto de la temperatura sobre los datos de una pesada. El error absoluto en una masa es función del tiempo después de que el objeto se retira de una estufa de secado a 110 °C. *A*: crisol de porcelana para filtración. *B*: pesa-sustancias que contiene aproximadamente 7.5 g de KCl.

una descarga espontánea después de un periodo corto. Una fuerza de radiactividad de bajo nivel (como un pincel de fotógrafo) en la balanza puede proporcionar iones suficientes para aliviar la carga. Alternativamente, el objeto puede limpiarse con una gamuza humedecida.

Debe revisarse periódicamente la exactitud de la escala óptica de una balanza de un solo brazo, en especial cuando se utiliza con cargas que requieren la escala completa. Para esta revisión se utiliza una pesa patrón de 100 mg.

2D.5. Balanzas auxiliares

Hay balanzas que son menos precisas que las balanzas analíticas, cuyo uso está muy extendido en el laboratorio analítico. Éstas ofrecen ventajas de rapidez, son fuertes, tienen gran capacidad y son muy útiles. Pueden utilizarse siempre que no se requiera gran sensibilidad.

Las balanzas granatarias auxiliares son particularmente útiles. Una balanza granataria sensible puede pesar 150 a 200 g con una precisión cercana a 1 mg, un orden de magnitud menos que una balanza macroanalítica. Algunas balanzas de este tipo pesan cargas tan grandes como 25 000 g con una precisión de ± 0.05 g. La mayor parte están equipadas con un dispositivo para tararlas que hace que la lectura de la balanza sea cero con un recipiente vacío sobre el platillo. Algunas son totalmente automáticas, no requieren que se mueva el indicador manualmente, ni que se manipulen las pesas y cuentan con una lectura digitalizada de la masa. Las balanzas granatarias modernas son electrónicas.

◄ Utilizar balanzas auxiliares de laboratorio para pesadas que no requieren una gran exactitud.

También resulta útil una balanza de triple varilla, menos sensible que una balanza granataria auxiliar. Es una balanza de un solo platillo con tres decenas de pesas que se deslizan a lo largo de las escalas calibradas individualmente. La precisión de una balanza de triple varilla puede ser de uno o dos órdenes de magnitud menos que las de una balanza granataria. Esta precisión es adecuada para muchas operaciones de pesadas. La balanza de triple varilla tiene como ventajas la sencillez, durabilidad y bajo costo.

2E EQUIPOS Y MANIPULACIONES ASOCIADAS CON LA PESADA

La masa de muchos sólidos cambia con la humedad, debido a su tendencia a absorber cantidades de humedad que influyen en su peso. Este efecto es especialmente notorio cuando está expuesta una gran área de superficie, como en un reactivo analítico o una muestra que se ha molido hasta polvo fino. El primer paso en un análisis implica secar la muestra, de modo que los resultados no se vean afectados por la humedad de la atmósfera que los rodea.

Una muestra, un precipitado o un recipiente se llevan a peso constante mediante un ciclo que incluye calentamiento (normalmente durante una hora o más) a una temperatura apropiada, enfriamiento y pesado. Este ciclo se repite tantas veces como sea necesario para obtener pesos sucesivos que varíen entre 0.2 y 0.3 mg uno del otro. La obtención de pesos constantes proporciona cierta seguridad de que los procesos químicos o físicos que ocurren durante el calentamiento (o la calcinación) se han completado.

El secado o la calcinación a masa constante es un proceso en el cual un sólido se somete a un ciclo de etapas de calentamiento, enfriamiento y pesado, hasta que su masa sea constante en un intervalo de 0.2 a 0.3 mg.

2E.1. Pesa-sustancias

Los sólidos se secan adecuadamente y se guardan en recipientes **pesa-sustancias**; en la Figura 2.7 se muestran dos variedades comunes. La parte de vidrio esmerilado de la tapa del pesa-sustancias de la izquierda está en el exterior y no entra en contacto



Figura 2.7. Pesa-sustancias comunes.

Un **desecador** es un dispositivo para secar las sustancias o los objetos.

con el contenido; este diseño elimina la posibilidad de que una parte de la muestra quede atrapada y que se pierda algo que quede en la superficie esmerilada del vidrio.

También se dispone de pesa-sustancias de plástico, cuya ventaja principal sobre los de vidrio es que son más resistentes.

2E.2. Desecadores y desecantes

La forma más común de eliminar la humedad de los sólidos es mediante el secado en la estufa. Este método no es apropiado para sustancias que se descomponen o en las que no se elimina el agua a la temperatura de la estufa.

Los materiales secos se guardan en **desecadores** mientras se enfrían con el objeto de evitar al máximo que se humedezcan. En la Figura 2.8 se muestran los componentes de un desecador común. La base contiene una sustancia química que es un agente desecante, como cloruro de calcio anhidro, sulfato de calcio (Drierita), perclorato de magnesio anhidro (Anhydrona o Deshidrita) o pentóxido de fósforo. Las superficies esmeriladas deben estar ligeramente cubiertas con grasa.

Para retirar o volver a colocar la tapa de un desecador se debe hacer con un movimiento de deslizamiento para disminuir la posibilidad de alterar la muestra. Se cierra herméticamente mediante una ligera rotación y presión hacia abajo de la tapa.

Cuando se coloca un objeto caliente en el desecador, el incremento de la presión al calentarse el aire puede ser suficiente para romper el ajuste entre la tapa y la base. Si, por el contrario, no se rompe el ajuste, el enfriamiento puede causar un vacío parcial. Ambas condiciones pueden ser la causa de que el contenido del desecador se pierda físicamente o que se contamine. Aunque se pierda un poco el propósito del desecador, se debe dejar que el objeto se enfríe un poco antes de colocar la tapa. También ayuda quitar la tapa una o dos veces durante el enfriamiento para aliviar cualquier exceso de vacío que se desarrolle. Finalmente, se debe sujetar la tapa en su lugar con los pulgares al mover el desecador de un lado a otro.

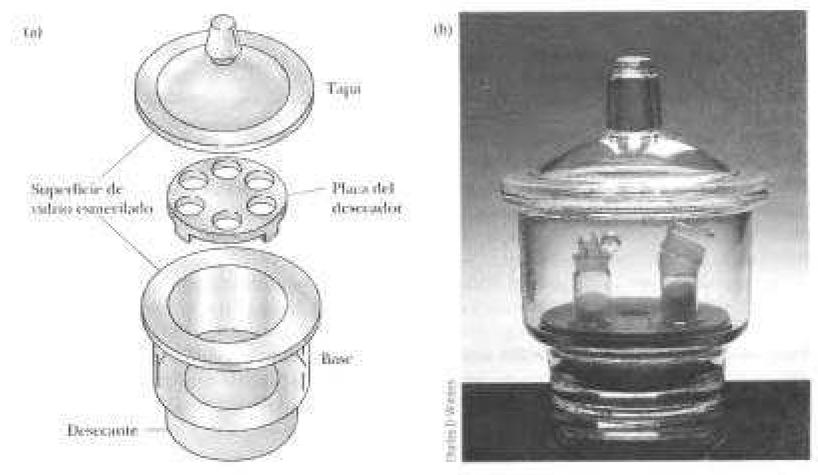


Figura 2.8. (a) Componentes de un desecador común. La base contiene el agente desecante que, por lo general, está cubierto por una tela de alambre y una placa de porcelana con orificios, para albergar los pesa-sustancias o los crisoles. (b) Fotografía de un desecador que contiene unos pesa-sustancias con sólidos secos.

Los materiales muy higroscópicos se deben guardar en recipientes con tapa; las tapas permanecen en su lugar sin moverlas mientras el pesa-sustancias se encuentra en el desecador. El resto de la mayor parte de los sólidos se pueden mantener seguros sin cubrir.

2E.3. El manejo de los pesa-sustancias

El calentamiento de 105 °C a 110 °C, durante una hora, es suficiente para eliminar la humedad de la superficie de la mayoría de los sólidos. En la Figura 2.9 se muestra la manera adecuada para secar una muestra. El pesa-sustancias se coloca en un vaso de precipitados etiquetado cubierto con un vidrio de reloj. Esta disposición protege la muestra de una contaminación accidental y también permite la entrada de aire. Los crisoles que contienen un precipitado que puede eliminar la humedad mediante un secado sencillo se pueden manipular de la misma manera. El vaso de precipitados que contiene el pesa-sustancias o el crisol que se va a secar se marca cuidadosamente para permitir su identificación.

Siempre se debe evitar manipular con los dedos un objeto que se ha secado porque por medio de la piel se pueden transferir al objeto cantidades detectables de agua o de grasa. Este problema se puede evitar utilizando pinzas, dedales de gamuza, guantes de algodón o tiras de papel para manipular los objetos que se han secado. En la Figura 2.10 se muestra la manipulación de un pesa-sustancias con tiras de papel.



Figura 2.9. Dispositivo para el secado de las muestras.



Figura 2.10. Método para la transferencia cuantitativa de una muestra sólida. Observe el uso de pinzas para manipular el pesa-sustancias y la tira de papel para evitar el contacto de la piel con el vidrio.

2E.4. Pesada por diferencia

La pesada por diferencia es un método sencillo para determinar la masa de una serie de muestras. Primero se pesa el recipiente o pesa-sustancias con su contenido. Se transfiere una muestra del pesa-sustancias a un recipiente; tapando suavemente el pesa-sustancias con su tapa y con una ligera rotación del frasco se proporciona control sobre la cantidad de muestra que se transfirió. A continuación se pesa el pesa-sustancias con su contenido residual. La masa de la muestra es la diferencia entre las dos pesadas. Es indispensable que todo el sólido retirado del pesa-sustancias sea transferido sin pérdida al recipiente.

2E.5. Pesada de sólidos higroscópicos

Las sustancias higroscópicas rápidamente absorben humedad de la atmósfera y, por lo tanto, requieren un manejo especial. Es necesario pesar un pesa-sustancias para cada muestra. Se coloca en pesa-sustancias individuales la cantidad aproximada de muestra necesaria y se calientan durante un tiempo apropiado. Una vez que se ha completado el calentamiento, se tapan rápidamente y se enfrían en un desecador. Antes de pesarlos, se debe abrir momentáneamente para evitar el vacío. El contenido del pesa-sustancias se transfiere rápidamente a un recipiente, se tapa y se pesa de nuevo con cualquier cantidad de sólido que haya quedado en él. Se repite la operación para cada muestra y se determina la masa de las muestras por diferencia.

2E.6. Pesada de líquidos

La masa de un líquido se obtiene siempre por diferencia. Los líquidos que no son corrosivos y son relativamente no volátiles se pueden transferir a recipientes pesados previamente, con tapas que ajusten bien (como los pesa-pesasustancias con tapa); la masa del recipiente se resta de la masa total.

Un líquido volátil o uno corrosivo se debe sellar en una ampolla de vidrio previamente pesada. La ampolla se calienta y su cuello se sumerge en la muestra; con-

forme se enfría, el líquido se aspira dentro del bulbo. Entonces se invierte y se sella el cuello en una pequeña llama. La ampolla y su contenido, junto con cualquier vidrio eliminado durante el sellado, se enfrían a temperatura ambiente y se pesan. Finalmente se transfiere a un recipiente adecuado para proceder a abrirla. Puede ser necesario hacer algunas correcciones de volumen por el vidrio de la ampolla, si el recipiente receptor es un matraz aforado.

2F FILTRACIÓN Y CALCINACIÓN DE SÓLIDOS

2F.1. Aparatos

Crisoles sencillos

Los crisoles sencillos sólo sirven como recipientes. Los crisoles de porcelana, de óxido de aluminio, de sílice y de platino conservan una masa constante, dentro de los límites del error experimental, y se utilizan principalmente para convertir un precipitado en una forma adecuada para pesarlo. Primero se recoge el sólido sobre un papel filtro. Entonces el filtro y su contenido se transfieren a un crisol previamente pesado y el papel se calcina.

Se emplean crisoles sencillos de níquel, hierro, plata y oro como recipientes para la fusión a temperaturas elevadas de muestras que no son solubles en reactivos acuosos. El ataque, tanto de la atmósfera como de su contenido, puede ocasionar algunos cambios de masa en estos crisoles. Más aún, estos ataques pueden contaminar la muestra con especies derivadas del crisol. Se debe seleccionar un crisol cuyos materiales ofrezcan la menor interferencia en las etapas subsiguientes del análisis.

Crisoles para filtración

Los crisoles para filtración no sólo sirven como recipientes, sino también como filtros. Para acelerar la filtración se utiliza vacío; para lograr un buen ajuste entre el crisol y el matraz de filtración se utilizan varios tipos de adaptadores de caucho (véase la Figura 2.11; en la Figura 2.16 se muestra un juego completo para filtración). Consume menos tiempo reunir un precipitado en un crisol para filtración que en un papel.

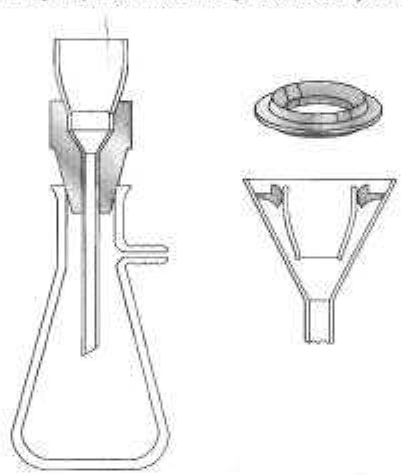


Figura 2.11. Adaptadores para crisoles de filtración.

El **vidrio sinterizado** (llamado también **vidrio fritado**) se fabrica en porosidades fina, media y gruesa [*f, m* y *c* («coarse» en inglés)]. El límite superior de la temperatura para un crisol de vidrio sinterizado por lo general es de alrededor de 200 °C. Los crisoles para filtración fabricados totalmente de cuarzo toleran temperaturas más elevadas sin sufrir daños. Lo mismo sucede con crisoles de porcelana sin vidrio o de óxido de aluminio. Este último no es tan caro como el de cuarzo.

Un **crisol de Gooch** tiene el fondo perforado y y una capa fibrosa. Durante un tiempo el asbesto fue el medio filtrante de elección para un crisol de Gooch; los reglamentos actuales referentes a este material prácticamente han eliminado su uso. El asbesto se ha reemplazado por una capa de pequeños discos de vidrio que se utiliza por duplicado para protegerlos contra la desintegración durante la filtración. Los discos de vidrio pueden tolerar temperaturas superiores a 500 °C y son mucho menos higroscópicos que el asbesto.

Papel de filtro

El papel es un medio de filtración importante. El papel sin cenizas se fabrica con fibras de celulosa que se han tratado con ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico para eliminar las impurezas metálicas y el silicio; después se utiliza amoniaco para neutralizar los ácidos. La sales de amonio residuales en muchos papeles de filtro pueden ser suficientes para alterar el análisis de nitrógeno por el método de Kjeldahl (véase la Sección 37C.11).

Todos los papeles tienden a fijar humedad de la atmósfera, y el papel sin cenizas no es la excepción. Por esto es necesario destruir el papel por calcinación si se tiene que pesar el precipitado que se recoge en él. Por lo general, los discos de papel sin cenizas de 9 u 11 cm dejan un residuo que pesa menos de 0.1 mg, que resulta una cantidad irrelevante. El papel sin cenizas se puede obtener en varias porosidades.

Los precipitados gelatinosos, como el óxido de hierro(III) hidratado, obstruyen los poros de cualquier medio de filtración. Un papel sin cenizas más poroso es más efectivo para la filtración de ese tipo de sólidos, aunque también se puede obstruir. Este problema puede reducirse mezclando papel sin cenizas con el precipitado antes de la filtración. Los fabricantes pueden ofrecer pulpa de papel filtro en forma de tabletas; de ser necesario, la pulpa se puede preparar tratando un trozo de papel de filtro sin cenizas con ácido clorhídrico concentrado y lavando la masa desintegrada libre de ácido.

En la Tabla 2.1 se resumen las características de los medios de filtración comunes. Ninguno satisface todos los casos posibles.

TABLA 2.1

Comparación de los medios de filtración para análisis gravimétrico

Característica	Papel	Crisol de Gooch, placa de vidrio	Crisol de vidrio	Crisol de porcelana	Crisol de óxido de aluminio
Rapidez de filtración	Lenta	Rápida	Rápida	Rápida	Rápida
Conveniencia y facilidad de preparación	Problemática, no conveniente	Conveniente	Conveniente	Conveniente	Conveniente
Temperatura máxima de ignición, °C	Ninguna	>500	200-500	1100	1450
Reactividad química	El carbono tiene propiedades reductoras	Inerte	Inerte	Inerte	Inerte
Porosidad	Muchas disponibles	Varias disponibles	Varias disponibles	Varias disponibles	Varias disponibles
Resultado con precipitados gelatinosos	Satisfactoria	No adecuada; el filtro tiende a obstruirse	No adecuada; el filtro tiende a obstruirse	No adecuada; el filtro tiende a obstruirse	No adecuada; el filtro tiende a obstruirse
Costo	Bajo	Bajo	Alto	Alto	Alto

Equipo de calentamiento

Muchos precipitados se pueden pesar directamente después de haberlos llevado a masa constante en una estufa de secado a baja temperatura. La estufa se calienta eléctricamente y tiene la capacidad de mantener la temperatura constante en el margen de 1 °C (o mejor). La temperatura máxima que se alcanza está dentro de un intervalo de 140 °C a 260 °C, dependiendo de la marca y el modelo; para muchos precipitados, una temperatura de secado satisfactoria es de 110 °C. La eficiencia de una estufa de secado aumenta mucho por la circulación forzada de aire. El paso de aire presecado a través de una estufa diseñada para operar bajo un vacío parcial representa una mejora adicional.

En el mercado se pueden conseguir hornos de microondas para laboratorio. En los casos en que se puedan utilizar, éstos acortan los ciclos de secado. Por ejemplo, las muestras pastosas que requieren entre 12 h y 16 h para secarse en una estufa convencional, se secan en 5 o 6 min en un horno de microondas[7]. También se reduce considerablemente el tiempo necesario para secar precipitados de cloruro de plata, oxalato de calcio y sulfato de bario, para análisis gravimétricos[8]. Para secar un precipitado que se recoge en un papel sin cenizas y también para carbonizar el papel se puede utilizar una lámpara común de calentamiento. El proceso se completa de manera adecuada mediante la calcinación a una temperatura elevada en un horno de mufla.

Los mecheros son una buena fuente de calentamiento intenso. La temperatura máxima que se obtiene depende del diseño del mechero y de las propiedades de combustión del combustible. De los tres mecheros de laboratorio comunes, el Meker proporciona las temperaturas más elevadas, seguido por los tipos de Tirrill y de Bunsen.

Un horno eléctrico para trabajo pesado (**horno de mufla**) es capaz de mantener controladas temperaturas de 1100 °C o más. Se necesitan pinzas de mango largo y guantes resistentes al calor como protección cuando se transfieren objetos a estos hornos.

2F.2. Filtración y calcinación de precipitados

Preparación de los crisoles

Un crisol que se utiliza para convertir un precipitado en una forma adecuada para pesarlo debe mantener, dentro de los límites del error experimental, una masa constante durante el secado y la calcinación. Primero, el crisol se limpia perfectamente (los crisoles para filtración se limpian mejor lavándolos en un tren de filtración) y sometiéndolos al mismo régimen de calentamiento y enfriamiento que se requiere para el precipitado. Este proceso se repite hasta que se logra una masa constante, es decir, hasta que las pesadas consecutivas difieran 0.3 mg o menos.

► La limpieza de un crisol se hace colocando el crisol invertido en el adaptador (Figura 2.11) y succionando agua a través del crisol invertido.

Filtración y lavado de precipitados

Las etapas que comprende la filtración de un precipitado analítico son **decantación, lavado** y **transferencia**. En la decantación, se pasa a través de un filtro la mayor cantidad de líquido sobrenadante que sea posible, mientras el sólido precipitado permanece en el vaso donde se formó prácticamente sin ser perturbado. Este procedimiento acelera la velocidad total de filtración ya que retarda el momento en el que los poros del medio filtrante se obstruyen con el precipitado. Se utiliza una varilla de agitación para dirigir el flujo del líquido (Figura 2.12). Cuando el flujo cesa, la gota de líquido que queda en el borde del recipiente se recoge con el agitador y se devuelve al recipiente. El líquido de lavado se adiciona al vaso y se mezcla bien con

La decantación es el proceso de verter suavemente un líquido para no alterar un sólido que está en el fondo del recipiente.

[7] D. G. Kuehn, R. L. Brandvig, D. C. Lundean y R. H. Jefferson, *Amer. Lab.*, **1986**, *18*(7), 31. Véase también *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 1424A; E. S. Beary, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 742.

[8] R. Q. Thompson y M. Ghadradhi, *J. Chem. Educ.*, **1993**, *70*, 170.

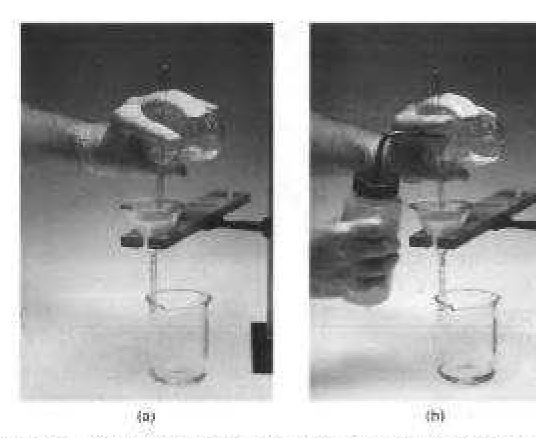


Figura 2.12. (a) Lavado por decantación. (b) Transferencia del precipitado.

el precipitado. Se deja asentar el sólido para después decantar este líquido a través del filtro. Dependiendo del precipitado, pueden requerirse varios lavados. La mayor parte del lavado debe hacerse *antes* de transferir el sólido; con esto se logra un precipitado mejor lavado y una filtración más rápida.

En la Figura 2.12b se muestra el proceso de transferencia. El volumen del precipitado se pasa del vaso al filtro mediante corrientes de líquido de lavado dirigidas apropiadamente. Como en la decantación y el lavado, un agitador proporciona la guía del flujo del material al medio de filtración.

Las últimas trazas del precipitado que quedan pegadas en el interior del vaso se despegan con un **barrilla de goma**, que es una pieza pequeña de tubo plástico caucho cerrado en un extremo. El extremo abierto del tubo plástico se fija en un agitador y se humedece con el líquido lavador antes de usarlo. Cualquier sólido recogido con él, se reúne con la porción principal en el filtro. Se pueden usar trocitos de papel filtro sin cenizas para recoger los últimos residuos del óxido hidratado de la pared del vaso; estos papeles se calcinan junto con el papel que contiene la mayor parte del precipitado.

Muchos precipitados tienen la propiedad de **deslizarse** o extenderse sobre una superficie mojada, en contra de la fuerza de gravedad. Los filtros nunca deben llenarse a más de tres cuartos de su capacidad porque podría perderse parte del precipitado como consecuencia de esto. La adición de una pequeña cantidad de un detergente no iónico, como Tritón-X-100, al líquido sobrenadante o al líquido de lavado ayuda a disminuir esta propiedad.

El trepamiento es un proceso en el cual un sólido se mueve hacia arriba lateralmente a un recipiente o a un papel filtro mojados.

Un precipitado gelatinoso se debe lavar completamente antes de dejarlo secar. Estos precipitados se encogen y se fracturan cuando se secan. La adición posterior de líquido de lavado simplemente atraviesa las fracturas y logra poco o ningún lavado.

◄ No se debe secar un precipitado gelatinoso hasta que se haya lavado completamente.

2F.3. Instrucciones para la filtración y la calcinación de precipitados

Preparación de un papel de filtro

En la Figura 2.13 se muestra la secuencia que se debe seguir para doblar un papel filtro y ajustarlo en un embudo de 60 grados. El papel se dobla exactamente a la mitad (a) sin arrugas, y se vuelve a doblar (b). Se corta una pieza triangular en una de las esquinas, paralela al segundo doblez (c). Entonces, el papel se abre de forma que



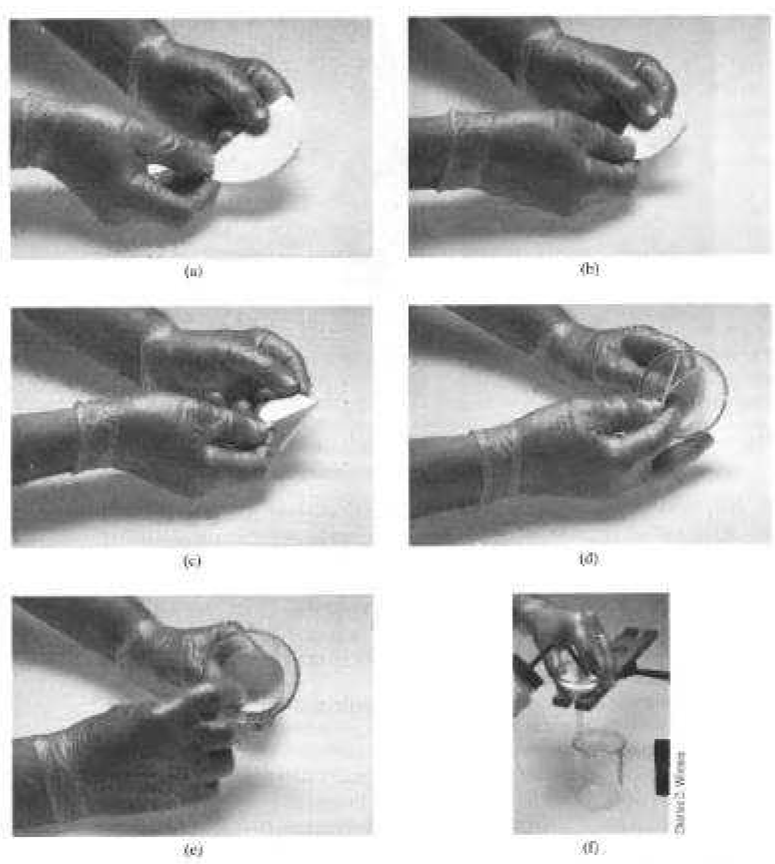


Figura 2.13. Doblez y ajuste de un papel de filtro. (a) Doblar el papel exactamente a la mitad, sin arrugas. (b) Doblar el papel de nuevo. (c) Cortar una de las esquinas siguiendo una línea paralela a la sección doblada. (d) Abrir la mitad del papel doblado que no tiene el corte para formar un cono. (e) Ajustar el cono en el embudo. (f) Humedecer el papel ligeramente y colocarlo suavemente en su sitio.

la parte que no tiene el corte forme un cono (d). El cono se ajusta en el embudo, el segundo doblez debe quedar sin arrugas (e). El ajuste se completa humedeciendo el cono con agua de un frasco lavador y pasando *suavemente* un dedo sobre él (f). Si está bien ajustado no debe quedar aire entre el embudo y el cono; además, el tallo del embudo debe quedar lleno con una columna no interrumpida de líquido.

Transferencia del papel y el precipitado a un crisol

Después de que se ha completado la filtración y el lavado, el filtro y su contenido se deben transferir del embudo a un crisol que se ha llevado a masa constante. El papel sin cenizas tiene muy poca resistencia y se debe manejar con cuidado durante esta transferencia. El riesgo de derrames disminuye considerablemente si se deja que el papel se seque un poco antes de retirarlo del embudo.

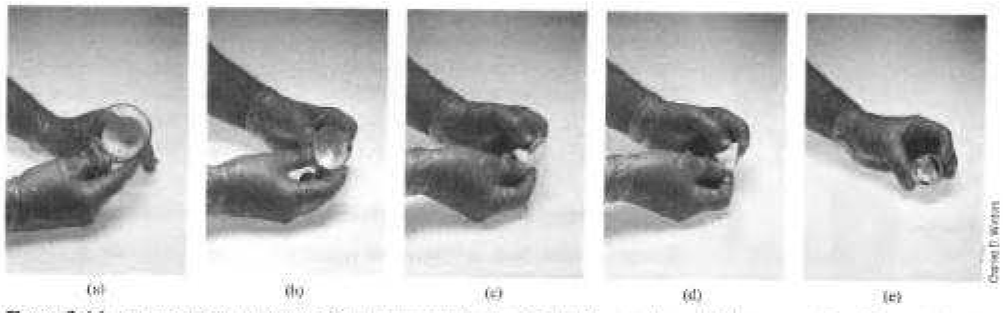


Figura 2.14. Transferencia de un papel filtro y el precipitado a un crisol. (a) Empujar la porción de espesor triple del cono hacia el lado opuesto del embudo y alisarlo a lo largo de su borde superior. (b) Retirar del embudo el cono y alisarlo hacia el extremo superior. (c) Doblar las esquinas hacia adentro. (d) Doblar el borde superior del cono hacia la punta para mantener el precipitado en el papel. (e) Colocar cuidadosamente el papel doblado y su contenido dentro del crisol.

En la Figura 2.14 se muestra el proceso de transferencia. La parte de espesor triple del papel filtro se saca del embudo (a); se aplana el cono a lo largo de su borde superior (b); en seguida se doblan las esquinas hacia adentro; (c) a continuación se dobla el borde superior (d); finalmente, el papel y su contenido se introducen en el crisol (e) de modo que la mayor parte del precipitado esté cerca del fondo.

Reducción a cenizas de un papel de filtro

Si se va a utilizar una lámpara de calentamiento, el crisol se coloca sobre una superficie limpia, no reactiva, por ejemplo, una tela de alambre cubierta con una hoja de aluminio. La lámpara se coloca a 1 cm por encima del borde del crisol y se gira. La carbonización tiene lugar sin mayores cuidados. El proceso se acelera considerablemente si el papel se humedece con una gota de disolución concentrada de nitrato de amonio. La eliminación del carbono residual se logra con un mechero, como se describe a continuación.

◄ Se debe utilizar un mechero para cada crisol. Es posible vigilar la reducción a cenizas de varios papeles de filtro a la vez.

Se debe prestar mucha más atención si se utiliza un mechero para reducir a cenizas un papel de filtro. El mechero produce temperaturas muy superiores a las de una lámpara de calentamiento. Así, existe la posibilidad de pérdida mecánica del precipitado si se expulsa humedad demasiado rápido en las etapas iniciales del calentamiento o si el papel se quema con llama. También puede ocurrir una reducción parcial de algunos precipitados por la reacción con el carbono del papel carbonizado; esta reducción es un problema serio si la reoxidación después de la reducción a cenizas resulta inconveniente. Estas dificultades se pueden minimizar colocando el crisol como se muestra en la Figura 2.15. La posición inclinada permite que el aire entre libremente. Se debe disponer de una cubierta para crisoles limpia para extinguir cualquier llama que pudiera producirse.

Al principio se debe utilizar una llama pequeña. La temperatura se aumenta gradualmente a medida que se desprende la humedad y el papel empieza a carbonizarse. La intensidad del calentamiento que se tolera se puede medir por la cantidad de humo que se desprende. Es normal que se observen finas espirales. Un incremento significativo en la cantidad de humo indica que el papel está próximo a incendiarse y que el calentamiento debe detenerse temporalmente. Cualquier llama que aparezca debe extinguirse de inmediato con una cubierta para crisoles. (La cubierta puede decolorarse debido a la condensación de productos de la combustión; estos productos finalmente se eliminan de la cubierta por calcinación para confirmar la ausencia de partículas del precipitado que hubieran sido arrastradas.) Cuando ya no se detecta humo, se incrementa el calentamiento para eliminar el carbono residual. Si es necesario, se puede aplicar un calentamiento más intenso.

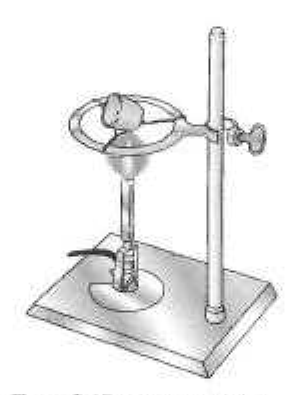


Figura 2.15. Calcinación de un precipitado. Se muestra la posición apropiada del crisol para la carbonización preliminar.

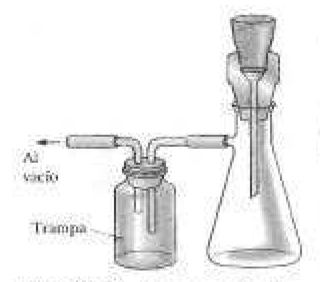


Figura 2.16. Tren para filtración al vacío. La trampa separa el matraz de filtración de la fuente de vacío.

En general esta secuencia precede al final de la calcinación del precipitado en un horno de mufla, donde es igualmente indeseable una atmósfera reductora.

Empleo de crisoles para filtración

Cuando se utiliza un crisol para filtración en lugar del papel, se emplea un tren de filtración (Figura 2.16). Una trampa separa el matraz de filtración de la fuente de vacío.

2F.4. Reglas para el manejo de objetos que se han calentado

El seguimiento cuidadoso de las reglas siguientes reducirá la posibilidad de pérdida accidental de precipitado.

1. Practicar las manipulaciones que no sean familiares antes de ponerlas en uso.
2. *Nunca* poner un objeto caliente sobre la mesa de trabajo; debe ponerse sobre una malla de alambre o sobre una placa de cerámica resistente al calor.
3. Dejar que se enfríe un momento (sobre una malla de alambre o una placa de cerámica) un crisol que se ha sometido a la llama completa de un mechero o a un horno de mufla antes de transferirlo al desecador.
4. Mantener escrupulosamente limpias las tenazas y pinzas que se usan para manejar los objetos calientes. En especial, no permitir que las puntas toquen la mesa de trabajo.

2G MEDICIÓN DEL VOLUMEN

La medición precisa del volumen es tan importante para muchos métodos analíticos como la medición precisa de la masa.

2G.1. Unidades de volumen

El litro es un decímetro cúbico. El **mililitro** es 10^{-3} L.

La unidad de volumen es el **litro** (L), que se define como un decímetro cúbico. El **mililitro** (mL) es la milésima parte de un litro (0.001 L) y se utiliza cuando el litro representa una unidad de volumen muy grande. El microlitro (µL) es 10^{-6} L o 10^{-3} mL.

2G.2. Efecto de la temperatura sobre las mediciones de volumen

El volumen ocupado por una determinada masa de un líquido varía con la temperatura, lo mismo que sucede con el recipiente que contiene al líquido durante la medición. La mayor parte de los recipientes para medidas volumétricas se fabrican con vidrio, que tiene un pequeño coeficiente de expansión. En consecuencia, para el trabajo analítico común no es necesario tomar en cuenta las variaciones de volumen de un recipiente de vidrio.

El coeficiente de expansión para disoluciones acuosas diluidas (aproximadamente 0.025%/ °C) es tal que un cambio de 5 °C tiene un efecto que se puede medir sobre la fiabilidad de mediciones volumétricas ordinarias.

EJEMPLO 2.2

Se toma una muestra de 40.00 mL de una solución acuosa a 5 °C. ¿Qué volumen ocupará a 20 °C?

$$V_{20^\circ} = V_{5^\circ} + 0.00025(20 - 5)(40.00) = 40.00 + 0.15 = 40.15 \text{ mL}$$

Las mediciones volumétricas se deben referir a alguna temperatura estándar; este punto de referencia por lo general es de 20 °C. La temperatura ambiente de la mayor parte de los laboratorios es lo suficientemente cercana a los 20 °C para eliminar la necesidad de correcciones en las mediciones de volumen para las disoluciones acuosas. En contraste, el coeficiente de expansión de los líquidos orgánicos puede requerir correcciones por diferencias de temperatura de 1 °C o menos.

2G.3. Aparatos para la medición precisa del volumen

La medición fiable de volumen se realiza con una **pipeta**, una **bureta** o con un **matraz aforado**.

El fabricante marca el equipo volumétrico para indicar no sólo la forma de calibración (normalmente TD para «transferir» o TC para «contener») sino también la temperatura a la cual se aplica estrictamente la calibración. En general, las pipetas y buretas se calibran para transferir volúmenes específicos, mientras que los matraces aforados están calibrados para contenerlos.

► El material de vidrio puede ser de clase A y de clase B. El material de clase A se fabrica para una gran tolerancia, como vidrio Pirex, de borosilicato o Kimax (véanse las tablas de las páginas 41 y 42). La tolerancia del material de clase B (económico) es el doble que el de clase A.

Pipetas

Las pipetas permiten la transferencia de volúmenes medidos exactamente, de un recipiente a otro. En la Figura 2.17 se muestran los tipos más comunes y en la

Figura 2.17. Pipetas comunes: (a) pipeta aforada, (b) pipeta de Mohr, (c) pipeta serológica, (d) micropipeta de Eppendorf, (e) pipeta de Ostwald-Folin, (f) pipeta lambda.

TABLA 2.2
Características de las pipetas

Nombre	Tipo de calibración*	Función	Capacidad disponible, mL	Tipo de drenaje
Volumétrica	TT	Transferencia de un volumen fijo	1-200	Libre
Mohr	TT	Transferencia de un volumen variable	1-25	Línea inferior de la calibración
Serológica	TT	Transferencia de un volumen variable	0.1-10	Se sopla la última gota†
Serológica	TT	Transferencia de un volumen variable	0.1-10	Línea inferior de la calibración
Ostwald–Folin	TT	Transferencia de un volumen fijo	0.5-10	Se sopla la última gota†
Lambda	TC	Recoger un volumen fijo	0.001-2	Se lava con un disolvente adecuado
Lambda	TT	Transferencia de un volumen fijo	0.001-2	Se sopla la última gota†
Eppendorf	TT	Transferencia de un volumen variable o fijo	0.001-1	Se vacía la punta por desplazamiento de aire

* TT, para transferencia; TC, para contener.
† Un anillo esmerilado cerca de la parte superior de las pipetas indica que se debe soplar la última gota.

Tabla 2.2 se muestra la información sobre su empleo. Una pipeta **aforada** o de **transferencia** (Figura 2.17a) transfiere un solo volumen fijo, entre 0.5 y 200 mL. Muchas de esas pipetas tienen un código de color por volumen para su rápida identificación y distribución. Las **pipetas graduadas** (Figura 2.17b y c) están calibradas en unidades convenientes para permitir la transferencia de cualquier volumen desde 0.1 a 25 mL.

Tanto las pipetas aforadas como las graduadas se llenan hasta la marca de calibración; la forma para completar la transferencia depende de cada tipo. Debido a que existe una atracción entre la mayoría de los líquidos y el vidrio, una pequeña cantidad del líquido tiende a permanecer en la punta de la pipeta, una vez que se ha vaciado. Este líquido residual nunca debe expulsarse soplando en una pipeta aforada ni en una pipeta graduada; sólo se sopla en algunos tipos de pipetas (Tabla 2.2).

Las micropipetas de Eppendorf manuales (Figura 2.17d y Figura 2.18a) transfieren volúmenes variables de microlitros de líquido. Con estas pipetas se desplaza un volumen conocido y ajustable de aire de la punta desechable de plástico oprimiendo el botón pulsador de la parte superior de la pipeta hasta un primer tope. En este botón opera un pistón con un resorte que saca el aire de la pipeta. El volumen de aire desplazado se puede variar con un micrómetro digital de ajuste, localizado en la parte delantera o superior del dispositivo. A continuación se inserta la punta desechable dentro del líquido y se libera la presión del botón, lo que hace que se aspire el líquido por la punta. La punta se coloca contra la pared del recipiente y se oprime de nuevo el botón pulsador hasta el primer tope. Después de un segundo, se oprime otra vez el botón pulsador, hasta un segundo tope, lo que vacía completamente la punta. El intervalo de volúmenes y la precisión de las pipetas de este tipo se muestran al margen. La exactitud y precisión de las pipetas automáticas dependen de la habilidad y la experiencia del operador y se deben calibrar para ciertos trabajos[9].

Se dispone de numerosas pipetas *automáticas* para situaciones que requieren la transferencia repetida de un volumen en particular. Además, también se cuenta con pipetas de un microlitro, motorizadas, controladas por computador (véase la Figura 2.18b). Este dispositivo se programa para funcionar como una pipeta, como un distribuidor de volúmenes múltiples, como una bureta o como un medio para diluir muestras. Se introduce en un teclado el volumen deseado y se exhibe en una pantalla. Un pistón que se mueve por un motor distribuye el líquido. El intervalo de volumen máximo es de 10 a 2500 μL.

Tolerancia de pipetas de transferencia de clase A

Capacidad, mL	Tolerancias, mL
0.5	±0.006
1	±0.006
2	±0.006
5	±0.01
10	±0.02
20	±0.03
25	±0.03
50	±0.05
100	±0.08

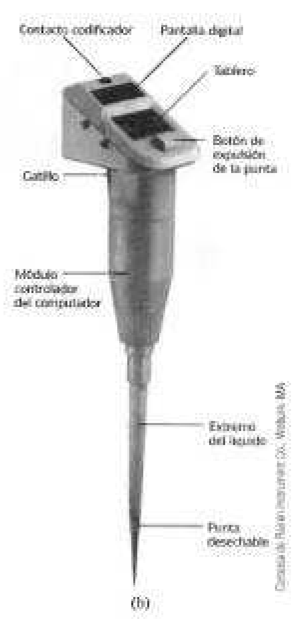
Intervalo de precisión de las micropipetas Eppendorf comunes

Intervalo de volumen, μL	Desviación estándar, μL
1-20	<0.04 @ 2 μL <0.06 @ 20 μL
10-100	<0.10 @ 15 μL <0.15 @ 100 μL
20-200	<0.15 @ 25 μL <0.30 @ 200 μL
100-1000	<0.6 @ 250 μL <1.3 @ 1000 μL
500-5000	<3 @ 1.0 mL <8 @ 5.0 mL

[9] M. Connors y R. Curtis, *AMER. Lab. News Ed.*, junio 1999, pp. 21-22.



(a)



(b)

Figura 2.18. (a) Pipeta automática de volumen variable, 100-1000 μL. A 100 μL la exactitud es de 3.0% y la precisión es de 0.6%. A 1000 μL, la exactitud es de 0.6% y la precisión de 0.2%. El volumen se ajusta, como se muestra, utilizando la rueda o botonadura. El volumen que se muestra corresponde a 525 μL. (b) Pipeta manual, motorizada, controlada por computador y operada con baterías.

Buretas

Las buretas, como las pipetas para medición, permiten transferir cualquier volumen hasta su capacidad máxima. Se logra mayor precisión con una bureta que con una pipeta.

Una bureta consta de un tubo calibrado que contiene el titulante y una válvula que controla el flujo. Esta válvula es la principal diferencia entre las buretas. La válvula de llave más sencilla consiste en una esfera de vidrio que ajusta dentro de un tramo corto de goma que conecta la bureta con su punta (Figura 2.19a); cuando el tubo se deforma, permite que el líquido fluya y sobrepase la esfera.

Las buretas equipadas con llaves de vidrio requieren un lubricante en la superficie esmerilada de la llave, para que haya un buen ajuste. Algunas disoluciones, especialmente las básicas, hacen que la vávula de vidrio se inmovilice cuando la disolución permanece en contacto con las superficies del vidrio durante un tiempo prolongado, por lo que es necesaria una buena limpieza después de cada uso. Por lo común las llaves son de Teflón, no las dañan la mayoría de los reactivos y no requieren un lubricante (Figura 2.19b).

Matraces aforados

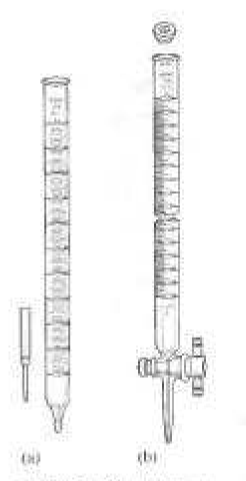
Los matraces aforados (Figura 2.20) se fabrican con capacidades que van desde 5 mL hasta 5 L y están calibrados para contener un volumen específico, cuando se llenan hasta una línea grabada sobre el cuello. Se utilizan para la preparación de disoluciones patrón y para la dilución de muestras hasta un volumen fijo antes de tomar alícuotas con una pipeta. Algunos también están calibrados para transferencia; éstos

Tolerancias, buretas clase A

Volumen, mL	Tolerancias, mL
5	±0.01
10	±0.02
25	±0.03
50	±0.05
100	±0.20

Tolerancias, matraces volumétricos clase A

Capacidad, mL	Tolerancias, mL
5	±0.02
10	±0.02
25	±0.03
50	±0.05
100	±0.08
250	±0.12
500	±0.20
1000	±0.30
2000	±0.50



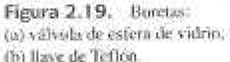


Figura 2.19. Buretas: (a) válvula de esfera de vidrio; (b) llave de Teflón.



Figura 2.20. Matraces aforados comunes.

se distinguen con facilidad por dos líneas de referencia sobre el cuello. Si se desea utilizarlos para transferir un líquido, se debe llenar el matraz hasta la línea superior.

2G.4. Uso de equipo volumétrico

El fabricante hace las marcas de volumen en el equipo volumétrico limpio. Es necesario un grado igual de limpieza en el laboratorio para obtener óptimos resultados con estas marcas. Sólo las superficies limpias de vidrio aceptan una película uniforme de líquido. El polvo o la grasa ocasionan la ruptura de esta película; la aparición de estas rupturas es una indicación de que la superficie está sucia.

Limpieza

Por lo general basta un remojo breve en una solución tibia con detergente para eliminar la grasa y el polvo causantes de la interrupción de la capa de agua. Se debe evitar un remojo prolongado porque se puede formar un área o anillo en la zona de la interfase detergente/aire. Este anillo no se puede eliminar y ocasiona una fractura de la película de la disolución que inhabilita la utilidad del equipo.

Una vez limpiado el equipo, éste se debe enjuagar con abundante agua corriente y después con tres o cuatro porciones de agua destilada. Es raras ocasiones se necesita secar el material volumétrico.

Un menisco es la superficie curva de un líquido en su interfase con la atmósfera.

Evitando el cambio angular

El cambio angular es el desplazamiento aparente del nivel de un líquido o de un indicador cuando el observador cambia de posición. El paralaje ocurre cuando un objeto se observa desde una posición que no está en ángulo recto con el objeto.

La superficie alta de un líquido contenido en un tubo estrecho presenta una marcada curvatura o **menisco**. Es una práctica común usar la parte inferior del menisco como el punto de referencia en la calibración y empleo del equipo volumétrico. Este nivel mínimo se puede establecer con mayor exactitud colocando una tarjeta opaca o una hoja de papel detrás de la graduación (Figura 2.21).

En la lectura de los volúmenes los ojos del observador deben estar al nivel de la superficie del líquido para evitar un error debido al **cambio angular**, una situación

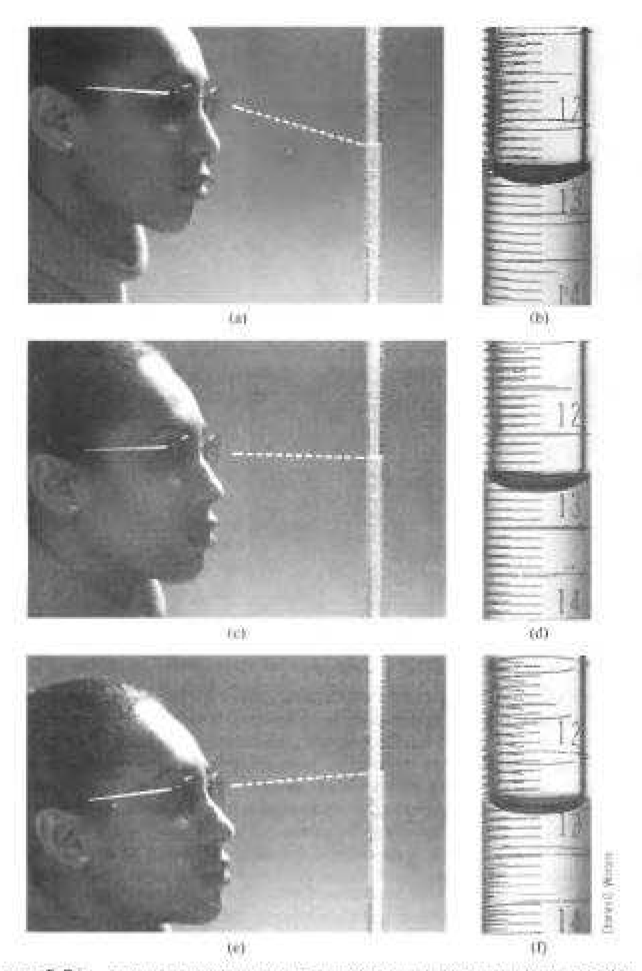


Figura 2.21. Lectura de una bureta. (a) La persona toma la lectura desde una posición por encima de la línea perpendicular a la bureta de (b) 12.58 mL. (c) La persona hace la lectura de la bureta desde una posición perpendicular a la bureta y efectúa una lectura de (d) 12.62 mL. (e) La persona hace la lectura de la bureta desde una posición por debajo de una línea perpendicular a la bureta y toma una lectura de (f) 12.67 mL. Para evitar el problema del cambio angular, la lectura de la bureta debe realizarse siempre sobre una línea perpendicular a la bureta, como se muestra en (c) y (d).

que hace que el volumen parezca menor de lo que es en realidad si el menisco se observa desde arriba, y mayor si el menisco se observa desde abajo (Figura 2.21).

2G.5. Instrucciones para el uso de una pipeta

Las instrucciones siguientes corresponden específicamente a las pipetas aforadas, pero también se pueden utilizar para otros tipos.

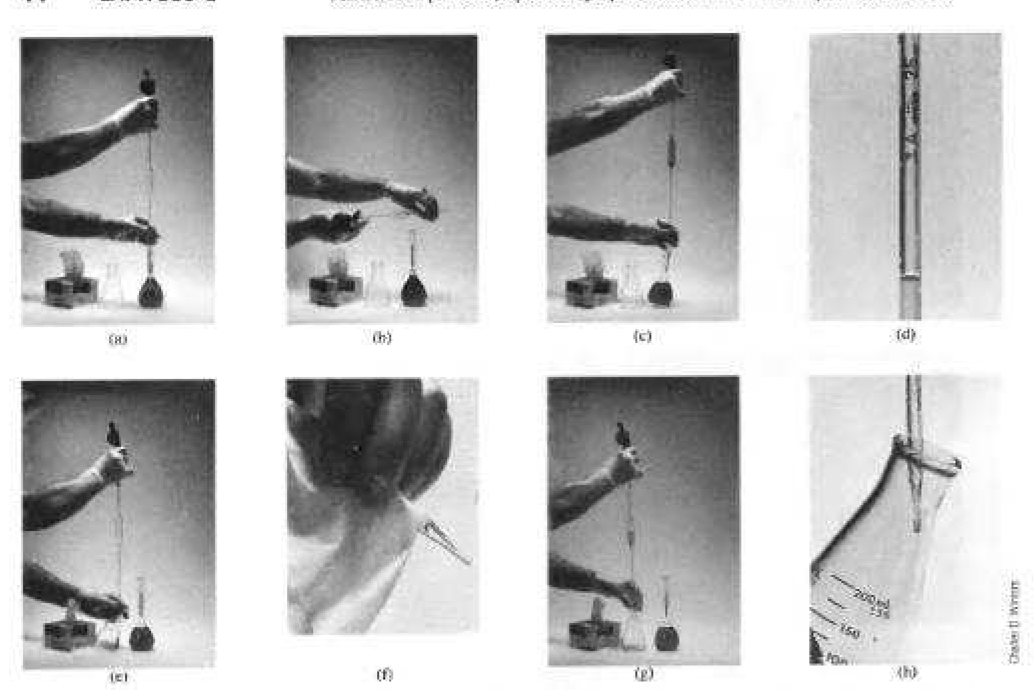


Figura 2.22. Medición de una alícuota. (a) Aspirar una pequeña cantidad del líquido en la pipeta y (b) mojar la superficie interior inclinando y girando la pipeta. Repetir este proceso dos veces más. Después (c) mientras se mantiene la punta de la pipeta contra la superficie interior del matraz aforado, permitir que el nivel del líquido descienda hasta que la parte inferior del menisco quede alineada con la marca de la pipeta (d). Sacar la pipeta del matraz aforado e inclinarla (e) hasta que el líquido drene lentamente de la pipeta y (f) limpiar la punta con un pañuelo desechable, como se muestra. A continuación, mantener la pipeta vertical y (g) permitir que el líquido fluya hacia el matraz receptor hasta que quede una pequeña cantidad de líquido en la punta de la pipeta y una gota permanezca fuera. Finalmente, inclinar ligeramente el matraz, como se muestra en (h) y tocar el interior del matraz con la punta de la pipeta. Cuando se ha completado este paso, permanece en la pipeta una pequeña cantidad de líquido. *No se debe sacar de la pipeta el líquido remanente*. La pipeta está calibrada para reproducir la transferencia de su volumen cuando esta cantidad de líquido permanece en la punta.

El líquido se aspira dentro de la pipeta mediante la aplicación de un ligero vacío. *Nunca se debe usar la boca para succionar debido a la posibilidad de ingerir accidentalmente el líquido que se está pipeteando.* Se debe utilizar una perilla de succión de goma (Figura 2.22a) o un tubo de goma conectado a una fuente de vacío.

Limpieza

Debe usarse una perilla de goma para aspirar una disolución detergente a un nivel de 2 a 3 cm sobre la marca de calibración de la pipeta. Después hay que dejar salir la disolución y enjuagar la pipeta con varias porciones de agua corriente. Luego se debe revisar si hay alguna fractura de la película; en caso necesario, repetir esta parte del ciclo de limpieza. Finalmente se debe llenar la pipeta con agua destilada hasta la tercera parte de su capacidad y girar cuidadosamente de modo que se moje toda la superficie interior. Es conveniente repetir esta etapa del enjuague al menos dos veces más.

Medición de una alícuota

Debe utilizarse una perilla de goma para aspirar en la pipeta un volumen pequeño del líquido que se va a muestrear y mojar bien toda la superficie interior. Se recomienda repetir el proceso *al menos* con dos porciones más. Llenar cuidadosamente la pipeta a un nivel ligeramente por encima de la marca de graduación (Figura 2.22). Reemplazar rápidamente la perilla por *el dedo índice* para detener la salida del líquido (Figura 2.22b). Hay que asegurarse de que no hay burbujas en el líquido ni espuma en la superficie. Inclinar ligeramente la pipeta y limpiar el exterior para dejarlo libre de líquido adherido (Figura 2.22c). Tocar con la punta de la pipeta la pared de un vaso de vidrio (*no* el recipiente al cual se va a transferir la alícuota) y dejar que el líquido salga gota a gota aflojando ligeramente el dedo índice (véase la nota 1). Detener el flujo cuando el fondo del menisco coincida exactamente con la marca de graduación. Entonces, colocar la punta de la pipeta dentro del vaso receptor y dejar drenar el líquido. Cuando cese el flujo libre, dejar la punta de la pipeta contra la pared del recipiente durante 10 segundos (Figura 2.22d). Finalmente, retirar la pipeta con un movimiento de rotación para eliminar cualquier líquido que haya quedado adherido a la punta. *El pequeño volumen que permanece dentro de la punta de una pipeta volumétrica no se debe soplar ni enjuagar dentro del vaso receptor* (véase la nota 2).

Una **alícuota** es una fracción, que se puede medir, del volumen de una muestra líquida.

Notas

1. El líquido se puede mantener mejor a un nivel constante si el dedo índice está *ligeramente* humedecido. Demasiada humedad hace imposible el control.
2. Enjuagar bien la pipeta después de usarla.

2G.6. Instrucciones para el uso de una bureta

Antes de utilizar una bureta, se debe lavar escrupulosamente; además, su llave debe estar bien ajustada.

Limpieza

Limpiar cuidadosamente el tubo de la bureta con detergente y un escobillón largo. Enjuagar bien con agua corriente y después con agua destilada. Revisar que no haya fracturas o interrupciones en la capa de agua. Si es necesario, repetir el tratamiento.

Lubricación de una válvula o llave de vidrio

Retirar cuidadosamente toda la grasa que tenga una llave y su barril con una toalla de papel y secar completamente ambas partes. Engrasar ligeramente la llave, teniendo cuidado de evitar el área adyacente al orificio. Insertar la llave dentro del barril y hacerla girar presionando ligeramente hacia dentro. La cantidad de grasa es la adecuada cuando: (1) el área de contacto entre la llave y el barril aparece casi transparente, (2) queda bien sellado y (3) no sale grasa por la punta.

Notas

1. Las películas de grasa que no pueden eliminarse con disoluciones limpiadoras pueden eliminarse con disolventes orgánicos, como acetona o benceno. Primero se lava con detergente y después se continúa con el otro tratamiento. No se recomienda el uso de lubricantes de silicona, pues la contaminación que ocasionan es difícil, si no imposible, de eliminar.
2. Mientras no se impida el flujo del líquido, si se ensucia con grasa la punta de una bureta no es realmente importante, pues se puede proceder a su eliminación con la utilización de disolventes orgánicos. Si durante la valoración o titulación hay un taponamiento, éste se puede eliminar calentando *suavemente* la punta con una cerilla.

▶ Las lecturas en una bureta se deben estimar hasta 0.01 mL.

3. Antes de volver a utilizar una bureta después de ensamblarla, es aconsejable probar si no hay fugas. Basta llenarla con agua y verificar que la lectura del volumen no cambia con el tiempo.

Llenado

Se debe asegurar que la llave está cerrada. Agregar de 5 a 10 mL de la solución que se va a transferir y girar cuidadosamente la bureta para humedecer completamente su interior. Dejar drenar el líquido por la punta. *Repetir este proceso por lo menos dos veces más.* Después llenar la bureta por encima de la marca cero. Liberar las burbujas de aire de la punta girando la llave rápidamente y permitiendo salir pequeñas cantidades del valorante o titulante. Finalmente, bajar el nivel del líquido por debajo de la marca de cero. Permitir la salida (≈ 1 min) y entonces anotar la lectura inicial de volumen, estimando hasta el 0.01 mL más próximo.



Figura 2.23. Método recomendado para la manipulación de la llave de una bureta.

Valoración

En la Figura 2.23 se muestra el método preferido para la manipulación manual de una llave de bureta; cualquier movimiento lateral de la llave debe ser para ajustarla con firmeza. Hay que asegurarse de que la punta de la bureta esté introducida en el matraz de valoración. Ir añadiendo el valorante con incrementos aproximadamente de 1 mL. Agitar constantemente el matraz para asegurar una buena mezcla. Disminuir el tamaño de los incrementos que se añaden a medida que la valoración avanza; adicionar el valorante gota a gota cuando esté cerca del punto final (nota 2). Cuando se juzgue que sólo se necesitan unas cuantas gotas más, enjuagar las paredes del recipiente (nota 3). Permitir que el valorante fluya (por lo menos durante 30 segundos) hasta completar la valoración. Entonces se anota el volumen final, de nuevo hasta el 0.01 mL más próximo.

Notas

1. Cuando no se está familiarizado con una valoración en particular, muchos químicos preparan una muestra extra. Su función es revelar la naturaleza del punto final y proporcionar una estimación *grosso modo* de la cantidad requerida del valorante. Con esto se consigue un ahorro global de tiempo.
2. Se pueden lograr incrementos inferiores a una gota dejando que se acumule en la punta de la bureta un volumen pequeño del valorante y tocando con la punta la pared del matraz. Esta gota parcial se combina con el volumen del líquido.
3. Hacia el final de la valoración, el matraz se inclina y se agita de modo que la mayor parte del líquido se mezcle fácilmente con cualquier gota que se haya quedado adherida a la superficie interna.

2G.7. Instrucciones para el uso de un matraz aforado

Antes de su utilización, los matraces aforados se deben lavar con detergente y enjuagar muy bien. Sólo en escasas ocasiones es necesario secarlos. Sin embargo, de ser necesario, se coloca el matraz en posición invertida. La inserción de un tubo de vidrio conectado a una línea de vacío acelera el proceso.

Pesada directa en un matraz aforado

La preparación directa de una disolución patrón requiere la introducción de una masa conocida de soluto en un matraz aforado. Se utiliza un embudo para sólidos que reduce al mínimo la posibilidad de pérdida en la transferencia del mismo. El embudo se enjuaga posteriormente sobre el matraz.

El procedimiento anterior puede no ser apropiado si se necesita calentamiento para disolver el soluto. En lugar de ello, se pesa el sólido en un vaso o un matraz, se agrega disolvente, se calienta para disolver el soluto y se deja enfriar la solución a temperatura ambiente. Posteriormente, se transfiere cuantitativamente esta disolución al matraz aforado, como se describe a continuación.

Transferencia cuantitativa de un líquido a un matraz aforado

◀ El soluto debe estar completamente disuelto *antes* enrasar una disolución.

Se inserta un embudo en el cuello del matraz aforado. Se utiliza un varilla agitadora para dirigir el flujo del líquido del vaso hacia el embudo. Se retira la última gota de líquido del borde del vaso con la varilla. Se enjuaga tanto la varilla como el interior del vaso con agua destilada y se transfieren los lavados al matraz aforado, como se indicó anteriormente. Se repite el proceso de enjuague *por lo menos* dos veces más.

Enrasar una disolución

Después de que se ha transferido el soluto, se llena el matraz casi hasta la mitad y se agita su contenido para acelerar la disolución. Se adiciona más disolvente y se mezcla bien de nuevo. Posteriormente, se añade más disolvente, casi hasta la marca de aforo, y se deja un tiempo (≈ 1 min); para finalizar es conveniente usar un gotero para adicionar la cantidad final de disolvente que se necesite (véase la nota inferior). Se debe tapar bien el matraz e invertirlo repetidamente para asegurar una buena mezcla. Una vez concluida la preparación se transfiere el contenido a un frasco seco o que haya sido bien enjuagado con porciones de la disolución preparada en el matraz.

Nota

Como algunas veces sucede que el nivel del líquido excede la marca de calibración, se puede salvar la disolución corrigiendo el exceso de volumen. Se debe utilizar una etiqueta marcadora para señalar la ubicación del menisco. Una vez vaciado el matraz, se llena éste con agua hasta la marca del fabricante. Debe usarse una bureta para determinar el volumen adicional necesario para llenar el matraz de forma que el menisco alcance la marca de la etiqueta anterior. Este volumen debe agregarse al volumen del matraz cuando se calcule la concentración de la disolución.

2H CALIBRACIÓN DEL MATERIAL VOLUMÉTRICO

El material volumétrico de vidrio se calibra midiendo la masa de un líquido (por lo general, agua destilada) de densidad y temperatura conocida, que está contenida (o es transferida) en el material volumétrico. Para efectuar una calibración se debe hacer una corrección por flotación (Sección 2D.4) ya que la densidad del agua es muy diferente a la de las pesas.

Los cálculos asociados con la calibración, sin ser difíciles, son algo complicados. Primero se hace la corrección por flotación de la masa de la materia prima, con la Ecuación 2.1. A continuación se obtiene el volumen del aparato a la temperatura de calibración (T), dividiendo la densidad del líquido a esa temperatura entre la masa corregida. Finalmente, se corrige este volumen a la temperatura estándar de 20 °C, como en el Ejemplo 2.2.

La Tabla 2.3 tiene como finalidad facilitar los cálculos de flotación. Se han incorporado las correcciones por flotación con respecto al acero inoxidable o el latón (la diferencia de densidad entre los dos es lo suficientemente pequeña para no tenerla en cuenta) y para el cambio de volumen del agua y de los recipientes de vidrio. La multiplicación por el factor apropiado de la Tabla 2.3 convierte la masa de agua a la temperatura (T) al (1) volumen correspondiente a esa temperatura y (2) al volumen a 20 °C.

TABLA 2.3

Volumen ocupado por 1.000 g de agua pesada en aire utilizando pesas de acero inoxidable*

	Volumen, mL	
Temperatura, T, °C	A T	Corregida a 20 °C
10	1.0013	1.0016
11	1.0014	1.0016
12	1.0015	1.0017
13	1.0016	1.0018
14	1.0018	1.0019
15	1.0019	1.0020
16	1.0021	1.0022
17	1.0022	1.0023
18	1.0024	1.0025
19	1.0026	1.0026
20	1.0028	1.0028
21	1.0030	1.0030
22	1.0033	1.0032
23	1.0035	1.0034
24	1.0037	1.0036
25	1.0040	1.0037
26	1.0043	1.0041
27	1.0045	1.0043
28	1.0048	1.0046
29	1.0051	1.0048
30	1.0054	1.0052

* Se han aplicado correcciones por flotación (pesas de acero inoxidable) y el cambio en el volumen del recipiente.

EJEMPLO 2.3

Una pipeta de 25 mL transfiere 24.976 g de agua pesada utilizando pesas de acero inoxidable a 25 °C. Utilizar los datos de la Tabla 2.3 para calcular el volumen transferido por la pipeta a 25 °C y 20 °C.

$$\text{A } 25\ ^\circ\text{C:}\quad V = 24.976\ \text{g} \times 1.0040\ \text{mL/g} = 25.08\ \text{mL}$$
$$\text{A } 20\ ^\circ\text{C:}\quad V = 24.976\ \text{g} \times 1.0037\ \text{mL/g} = 25.07\ \text{mL}$$

2H.1. Instrucciones generales para la calibración

Todo el material volumétrico debe estar libre de fugas antes de calibrarse. Las buretas y las pipetas no necesitan secarse; los matraces aforados deben escurrirse bien y secarse a temperatura ambiente. El agua utilizada para la calibración debe estar en equilibrio térmico con los alrededores. Esta condición se alcanza recogiendo el agua para la calibración con anterioridad, anotando su temperatura a intervalos frecuentes y esperando hasta que ya no existan cambios en ella.

Aunque se puede utilizar una balanza analítica para la calibración, la pesada hasta el miligramo más próximo es útil en todos los casos, salvo cuando los volúmenes

son muy pequeños. Así, resulta conveniente utilizar una balanza granataria. Como recipientes para el líquido de calibración se pueden utilizar pesa-sustancias o matraces Erlenmeyer bien tapados.

Calibración de una pipeta aforada

Debe determinarse la masa, hasta el miligramo más próximo, del recipiente vacío y tapado. Transferir con la pipeta a un recipiente una porción de agua a temperatura equilibrada, pesar el recipiente y su contenido (de nuevo hasta el miligramo más próximo) y calcular la masa de agua transferida por la diferencia de masas. El siguiente paso consiste en calcular el volumen transferido con ayuda de la Tabla 2.3. Repetir la calibración varias veces; calcular el volumen medio y su desviación estándar.

Calibración de una bureta

La bureta debe llenarse con agua a temperatura ambiente y después asegurarse de que no queden atrapadas burbujas de aire en la punta. Hay que esperar alrededor de 1 minuto para que escurra; entonces debe bajarse el nivel del líquido para que la parte inferior del menisco quede en la marca de 0.00 mL. Acercar la punta a la pared de un vaso para eliminar cualquier gota adherida. Luego esperar 10 minutos y volver a comprobar el volumen; si la llave está ajustada no debe haber ningún cambio perceptible. Durante este intervalo, pesar (hasta el miligramo más próximo) un matraz Erlenmeyer de 25 mL tapado con un tapa de plástico.

Una vez que se ha establecido que la llave está ajustada, transferir lentamente (aproximadamente a 10 mL/min) alrededor de 10 mL de agua al matraz. Acercar la punta a la pared del matraz. Esperar 1 minuto, anotar el volumen que aparentemente se transfirió y volver a llenar la bureta. Pesar el matraz y su contenido hasta el miligramo más próximo; la diferencia entre esta masa y el valor inicial proporciona la masa del agua transferida. Utilizar la Tabla 2.3 para convertir esta masa al valor del volumen verdadero. Posteriormente, restar el volumen aparente del volumen verdadero. Esta diferencia es la corrección que se debe aplicar al volumen aparente para obtener el volumen verdadero. Repetir la calibración hasta que concuerde dentro de ±0.02 mL.

Empezando de nuevo, a partir de la marca de cero, repetir la calibración, transfiriendo esta vez alrededor de 20 mL al recipiente. Probar la bureta a intervalos de 10 mL sobre su volumen total. Elaborar una gráfica de la corrección que debe aplicarse como una función del volumen transferido. A partir de esta gráfica se puede determinar la corrección asociada con cualquier intervalo.

Calibración de un matraz aforado

Pesar un matraz limpio y seco, hasta el miligramo más próximo. Llenarlo hasta la marca con agua equilibrada y volver a pesar. Por último, calcular el volumen contenido con ayuda de la Tabla 2.3.

Calibración de un matraz aforado con relación a una pipeta

La calibración de un matraz aforado con relación a una pipeta proporciona un método excelente para separar una muestra en *alícuotas*. Estas indicaciones corresponden a una pipeta de 50 mL y a un matraz aforado de 500 mL; se pueden hacer igualmente otras combinaciones.

Transferir cuidadosamente diez alícuotas de 50 mL de la pipeta a un matraz volumétrico, seco, de 500 mL. Señalar la posición de la parte inferior del menisco con una etiqueta marcadora. Para asegurar su permanencia, cubrir la etiqueta con barniz,

o con otro medio transparente. La dilución hasta la etiqueta permitirá que la misma pipeta transfiera precisamente una alícuota de un décimo de la solución diluida que se utilizó para la calibración. Observe que es necesario volver a calibrar el matraz si se va a utilizar otra pipeta.

2I EL CUADERNO DE NOTAS DE LABORATORIO

Se necesita un cuaderno para notas de laboratorio donde anotar las mediciones y las observaciones referentes a un análisis. El cuaderno debe tener las páginas numeradas de forma consecutiva (o numerarlas a mano) y sin amontonar las observaciones, se guardan las primeras páginas del cuaderno de notas para hacer una tabla de contenidos que se actualiza a medida que se hacen las anotaciones.

2I.1. Mantenimiento del cuaderno de notas de laboratorio

► Recuerde que se puede descartar una medición experimental *sólo si de alguna manera se sabe que se ha cometido un error*. Así, cuando esto suceda, se deben registrar cuidadosamente las observaciones experimentales en el cuaderno de notas.

► Nunca se debe borrar una entrada equivocada en un cuaderno de notas de laboratorio; en su lugar, se recomienda tachar.

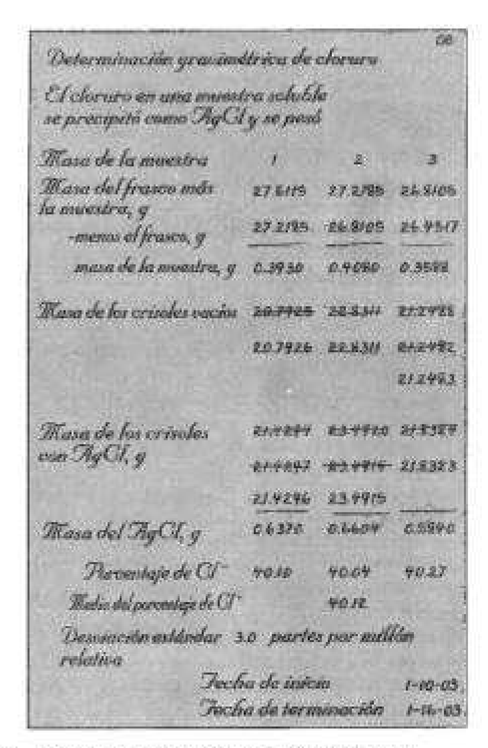
1. *Anotar con tinta todos los datos y observaciones en el cuaderno de notas.* Es deseable que haya nitidez, pero no debe lograrla transcribiendo los datos de una hoja de papel al cuaderno de notas o de un cuaderno a otro pues el riesgo de confundir, o de transcribir incorrectamente los datos importantes y arruinar un experimento, es alto.
2. Asignar a cada entrada o serie de entradas un encabezado o una identificación. Por ejemplo, una serie de datos de pesadas para un conjunto de crisoles vacíos debe llevar el título de «masa de crisoles vacíos» (o algo parecido) y la masa de cada crisol se debe identificar con el mismo número o letra que identifica al crisol.
3. Poner la fecha en cada página del cuaderno de notas a medida que se usen.
4. *Nunca* debe intentarse borrar o quitar una entrada incorrecta. En lugar de ello, hay que tacharla y anotar la entrada correcta tan cerca como sea posible. No se debe escribir sobre las cifras incorrectas; con el tiempo es imposible distinguir la entrada correcta de la incorrecta.
5. Nunca se debe quitar una hoja del cuaderno de notas. Es mejor trazar unas líneas diagonales sobre cualquier página que se deba desechar. Se recomienda escribir una razón breve que explique por qué se desecha esa página.

2I.2. Formato del cuaderno de notas

Se debe consultar al instructor sobre el formato para el cuaderno de notas de laboratorio[50]. Un convenio común establece que cada página debe estar numerada de forma consecutiva para anotar los datos y las observaciones a medida que ocurran. El análisis completo se resume en las siguientes hojas disponibles. Como se muestra en la Figura 2.24, la primera de esa páginas debe contener las entradas siguientes:

1. El título del experimento («Determinación gravimétrica de cloruro»).
2. Una breve explicación de los principios químicos en los que se basa el análisis.
3. Un resumen completo de los datos de pesadas, volúmenes y respuesta del instrumento, necesarios para calcular los resultados.
4. Un informe del mejor valor del conjunto y una definición de su precisión.

[50] Véase también Howard M. Kanare, *Writing the Laboratory Notebook*, Washington, DC 20036: The American Chemical Society, 1985.


Determinación gravimétrica de cloruro

El cloruro en una muestra soluble se precipitó como AgCl y se pesó

	1	2	3
Masa de la muestra			
Masa del frasco más la muestra, g	27.6115	27.2185	26.8105
-menos el frasco, g	27.2185	26.8105	26.4517
masa de la muestra, g	0.3930	0.4080	[illegible]
Masa de los crisoles vacíos	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	20.7926	22.8311	21.2982
			21.2963
Masa de los crisoles con AgCl, g	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	21.4296	23.4915	
Masa del AgCl, g	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Porcentaje de Cl⁻	40.10	40.04	40.27
Media del porcentaje de Cl⁻		40.12	

Desviación estándar relativa 3.0 partes por millón

Fecha de inicio 1-10-03

Fecha de terminación 1-16-03

Figura 2.24. Página del cuaderno de datos de laboratorio.

La segunda página debe contener los detalles siguientes:

1. Las ecuaciones químicas de las reacciones principales del análisis.
2. Una ecuación algebraica que muestre cómo se calcularon los resultados.
3. Un resumen de las observaciones que apoyan la validez de un resultado en particular o del análisis total. *Cualquier entrada debe haber sido anotada originalmente en el cuaderno de notas en el momento en que se hizo la observación.*

2J SEGURIDAD EN EL LABORATORIO

El trabajo en el laboratorio químico comprende necesariamente cierto grado de riesgo; pueden suceder accidentes. El cumplimiento estricto de las reglas siguientes evitará (o disminuirá el efecto de) accidentes.

1. Desde el principio se debe conocer la ubicación de la fuente para el lavado de ojos más cercana, la manta contra incendios y el extintor de fuego. Es importante conocer el manejo de cada uno y no hay que dudar en utilizar este equipo cuando se necesite.
2. ***En todo momento hay que utilizar protección para los ojos.*** El alto riesgo para daños serios en los ojos, y quizá permanentes, hace obligatorio que los estu-

diantes, los instructores y los visitantes utilicen una protección adecuada de los ojos en todo momento. Antes de entrar al laboratorio se deben proteger los ojos y la protección se debe usar todo el tiempo, hasta el momento de la salida. Personas ocupadas en tareas tan inocuas como hacer cálculos o escribir en un cuaderno de notas de laboratorio han sufrido daños serios en los ojos como consecuencia de que alguien perdió el control sobre un experimento. Las gafas correctoras normales no son el sustituto adecuado para la protección de ojos aprobado por *Office of Safety and Health Administration* (OSHA) [Administración de Seguridad y Salud Ocupacional]. En el laboratorio *nunca* deben utilizarse gafas de contacto debido a que los vapores pueden reaccionar con ellos y tener un efecto dañino para los ojos.

3. La mayor parte de las sustancias de un laboratorio son tóxicas: algunas son muy tóxicas y otras, como las disoluciones concentradas de ácidos y bases, son muy corrosivas. Hay que evitar el contacto de estos líquidos con la piel. En caso de contacto, *inmediatamente* se debe lavar el área afectada con gran cantidad de agua. Si una disolución corrosiva salpica la ropa, quítesela de inmediato. El tiempo es importante; el pudor no debe detener a nadie.
4. *NUNCA* se debe realizar un experimento no autorizado. Dicha actividad es motivo de expulsión en muchas instituciones.
5. Nunca se debe trabajar a solas en el laboratorio; hay que asegurarse de que siempre haya alguien más, atento a posibles accidentes.
6. Nunca se deben llevar alimentos o bebidas al laboratorio. No beber en el material de vidrio de laboratorio. No fumar en el laboratorio.
7. Siempre se debe utilizar una perilla para aspirar líquidos a una pipeta; *NUNCA* succionar con la boca.
8. Usar zapatos cubiertos (no sandalias). Es importante recoger el cabello largo. Se debe utilizar una bata de laboratorio que proporciona cierta protección.
9. Se debe extremar el cuidado al tocar objetos que se han calentado; el vidrio caliente no se distingue del vidrio frío.
10. Siempre se deben pulir al fuego los extremos de los tubos de vidrio recientemente cortados. *NUNCA* se debe forzar un tubo de vidrio a través del orificio de un tapón. En lugar de ello, hay que asegurarse de que ambos, el tubo y el orificio, estén mojados con agua jabonosa. Se deben proteger las manos con varias capas de una toalla mientras se inserta el tubo de vidrio dentro de un tapón.
11. Hay que usar la campana para humos siempre que se puedan desprender gases tóxicos o nocivos. Tener precaución al recibir olores, utilizando la mano para atraer los vapores desde la parte superior de los recipientes hacia la nariz.
12. Notificar al instructor en caso de algún daño.
13. Eliminar las disoluciones y sustancias químicas según las instrucciones. En muchas localidades es ilegal tirar al desagüe disoluciones que contienen iones de metales pesados o líquidos orgánicos; se requieren disposiciones internas para eliminar esos líquidos.

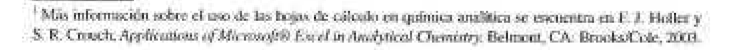
CAPÍTULO 3

Utilización de hojas de cálculo en química analítica

Los computadores personales han revolucionado casi todos los aspectos de la vida, desde la forma en que se llevan las finanzas, usando las aplicaciones de programas como Quicken, hasta el modo de comunicarse con los amigos, parientes y colegas por medio de programas como Eudora o Microsoft Outlook. Los fisicoquímicos usan los programas Hyperchem y Gaussian para realizar cálculos cuánticos. Los bioquímicos y los químicos orgánicos usan los programas de mecánica molecular, como Spartan, para construir moléculas e investigar sus propiedades. Los químicos inorgánicos aprovechan las ventajas que ofrece el programa ChemDraw para representar las moléculas. Algunos programas trascienden y se pueden aplicar en una gran cantidad de campos. En química analítica, así como en la mayoría de las investigaciones químicas y científicas, los programas con hojas de cálculo proporcionan una forma de almacenar, analizar y organizar los datos numéricos y los textos. Microsoft Excel es un ejemplo de este tipo de programas.



La revolución causada por las computadoras personales en los veinte últimos años ha producido muchas herramientas útiles para los estudiantes, químicos y otros científicos. Uno de los mejores ejemplos de estas aplicaciones son las hojas de cálculo, que son versátiles, útiles y fáciles de usar. Las hojas de cálculo se utilizan para llevar registros, realizar cálculos matemáticos, análisis estadísticos, ajustar curvas, gráficas de datos, análisis financieros, bases de datos y una gran variedad de tareas, cuya limitación sólo depende de la imaginación del usuario. Los programas con hojas de cálculo más adelantados traen incorporadas muchas funciones de ayuda para realizar los cálculos relacionados con la química analítica. A lo largo de este texto se presentan ejemplos para ilustrar algunas de estas tareas, así como algunas hojas de cálculo para ejecutarlas. Asimismo, se presentan más ejemplos, explicaciones más detalladas de la metodología de las hojas de cálculo; además de un tratamiento amplio sobre algunas teorías de la química analítica del texto Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry[1]. *Hay una creciente necesidad de elaborar y mantener bases de datos de química analítica con la información obtenida en el laboratorio, recopilada, importada de Internet o recibida por correo electrónico de otros colaboradores. Con frecuencia se necesita volver a dar formato a las tablas de datos, según los propósitos particulares. En este capítulo se muestra cómo hacerlo mediante el uso de unas cuantas funciones básicas y se ilustra a continuación la manera en que se pueden utilizar los datos resultantes de las tablas para ejecutar cálculos útiles. En capítulos posteriores se explica cómo procesar y mostrar grandes cantidades de datos, usando las funciones numéricas, estadísticas y gráficas que proporcionan Excel.*



[1] Más información sobre el uso de las hojas de cálculo en química analítica se encuentra en F. J. Holler y S. R. Crouch, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*. Belmont, CA: Brooks/Cole, 2003.





Los programas que incluyen hojas de cálculo más comunes son Microsoft Excel, Lotus 1-2-3 y Quattro Pro. En este texto se ilustran los ejemplos mediante Microsoft Excel en una PC debido a su gran disponibilidad y utilidad general. Aunque la sintaxis y los comandos para otras aplicaciones con hojas de cálculo son diferentes a las de Excel, los conceptos generales y los principios de operación son semejantes. Los ejemplos que se muestran se pueden realizar utilizando cualquiera de las aplicaciones con hojas de cálculo; sólo deben modificarse las instrucciones precisas si se usa una aplicación diferente a Excel[2]. En los ejemplos se supone que Excel tiene la configuración predeterminada por el fabricante, a menos que se especifique otra cosa.

La mejor manera de aprender es practicando, no leyendo lo que se debe hacer. Aunque muchos fabricantes de programas han hecho grandes progresos al elaborar manuales para sus productos, todavía resulta cierto que cuando uno sabe lo suficiente para entender de manera eficiente el manual de un programa, ya no recurre más al manual. Con esta idea en la mente se ideó una serie de ejercicios con hojas de cálculo que se desarrolla en el contexto de la química analítica. Se introducen comandos y sintaxis sólo cuando son necesarios para una tarea en particular, de modo que si necesita información más detallada, debe consultar la pantalla de ayuda de Excel o las instrucciones de su software. Se dispone de ayuda en Excel al hacer clic con el ratón en **Ayuda/Ayuda de Microsoft Excel**, desde Excel, o bien al pulsar la tecla **F1**. Además, en las últimas versiones de Microsoft Office, que incluyen Excel, existe un menú desplegable en la esquina superior derecha de la pantalla, el cual permite plantear preguntas escritas y obtener la ayuda correspondiente.

3A.1. Inicio

En este texto se supone que está familiarizado con el uso de Windows. Si necesita ayuda para su uso, debe consultar *Inicio* en la guía de Windows, o bien usar la línea de ayuda disponible en Windows. Por ejemplo, en la mayoría de las versiones de Windows se puede obtener ayuda abriendo el programa desde el menú **Inicio** y presionando en **Ayuda**. Para ilustrar el uso de una hoja de cálculo se utiliza el programa Excel que hace las funciones de la página de un cuaderno de notas de laboratorio que se describe en la Figura 2.24. Para iniciar, se debe pulsar dos veces el icono de Excel que aparece al margen del escritorio del computador. En las versiones recientes de Windows y Microsoft Office se pulsa **Inicio/Programas/Microsoft Excel** en la barra de inicio. Se abrirá una ventana como la que aparece en la Figura 3.1.



La ventana contiene una **hoja de trabajo** que consiste en una cuadrícula de celdas ordenadas en renglones y columnas. Los renglones están marcados con 1, 2, 3, y así sucesivamente y, las columnas, con A, B, C, etcétera, en el margen de la hoja de trabajo. Cada celda tiene una localización única que queda especificada por su dirección. Por ejemplo, la **celda activa**, que está enmarcada por un recuadro oscuro en la Figura 3.1, tiene la dirección A1. La dirección de la celda activa siempre aparece en la pantalla, en la caja que está justo sobre la primera columna de la hoja de trabajo en la **barra de fórmulas**. Se puede verificar la dirección de la celda activa pulsando varias celdas en la hoja de trabajo.

[2] D. Diamond y V. V. A. Hanratty, *Spreadsheet Applications in Chemistry Using Microsoft Excel*, Nueva York: John Wiley & Sons, 1997; H. Freiser, *Concepts & Calculations in Analytical Chemistry: A Spreadsheet Approach*, Boca Raton, FL: CRC Press, 1992; R. de Levie, *Principles of Quantitative Chemical Analysis*, Nueva York: McGraw-Hill, 1997; R. de Levie, *A Spreadsheet Workbook for Quantitative Chemical Analysis*, Nueva York: McGraw-Hill, 1992.

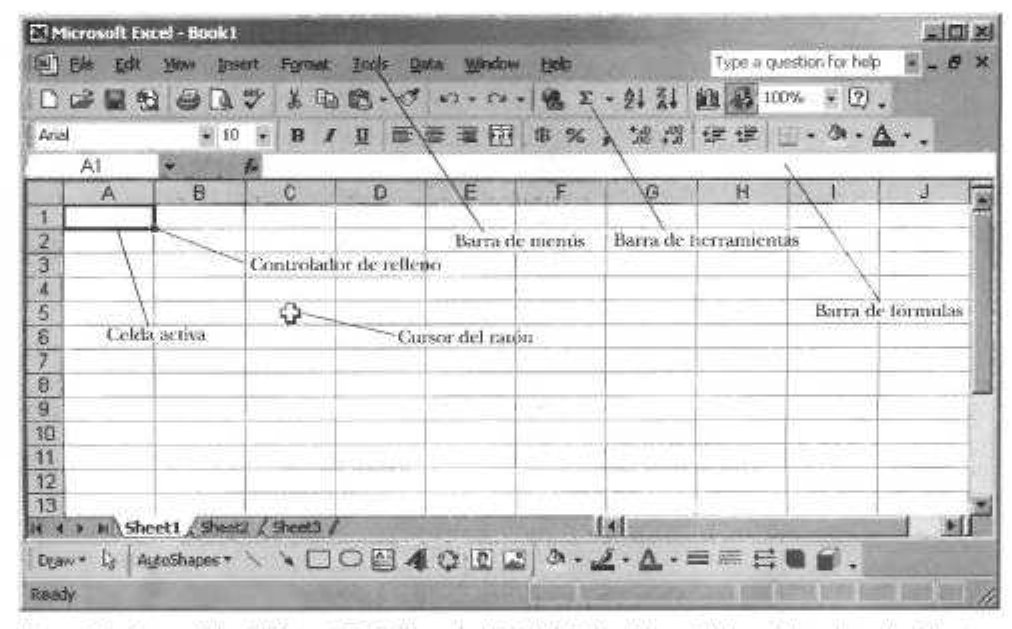


Figura 3.1. Ventana abierta de Microsoft Excel. Observe la ubicación de la barra del menú, la barra de herramientas, la celda activa y el cursor del ratón.

Introducción de texto en la hoja de cálculo

Las celdas pueden contener texto, números o fórmulas. Empezaremos por escribir algún texto en la hoja de trabajo. Ahora hay que hacer clic en la celda A1 y escribir **`Determinación gravimétrica de cloruro`**; a continuación presione la tecla «Enter» [↵]. Observe que ahora la celda activa es A2, por lo que se puede escribir **`Muestras[↵]`**. Conforme escribe, los datos que introduce aparecen en la barra de fórmulas. Si comete un error, sólo debe dar un clic con el ratón en la barra de fórmulas y podrá hacer las correcciones necesarias con la ayuda de la tecla de retroceso o la de suprimir. Continúe escribiendo textos en las celdas de la columna A como se muestra a continuación.

```
Masa del frasco más la muestra, g[↵]
Masa del frasco menos la muestra, g[↵]
Masa de la muestra, g[↵]
[↵]
Masa de los crisoles, con AgCl, g[↵]
Masa de los crisoles vacíos, g[↵]
Masa del AgCl, g[↵]
[↵]
% de cloruro[↵]
Media del % de cloruro[↵]
Desviación estándar, % de cloruro[↵]
DER, partes por millón[↵]
```

	A	B	C	D
1	Determinación gravimétrica de cloruro			
2	Muestras			
3	Masa del frasco más la muestra, g			
4	Masa del frasco menos la muestra, g			
5	Masa de la muestra, g			
6				
7	Masa de los crisoles, con AgCl, g			
8	Masa de los crisoles vacíos, g			
9	Masa del AgCl, g			
10				
11	% de cloruro			
12	Media del % de cloruro			
13	Desviación estándar, % de cloruro			
14	DER, partes por mil			
15				

Figura 3.2. Apariencia de la hoja de trabajo después de introducir los datos.

Cuando termine de introducir el texto, la hoja de trabajo aparecerá como se muestra en la Figura 3.2.

Ajuste del ancho de la columna

Observe que los datos escritos en la columna A son más anchos que la columna. En este caso, puede cambiar el ancho de la columna colocando el cursor del ratón en la separación entre la columna A y la columna B, en el encabezado, como se muestra en la Figura 3.3a; luego arrastre la separación hacia la derecha de manera que todo el texto quede dentro de la columna, como se muestra en la Figura 3.3b.

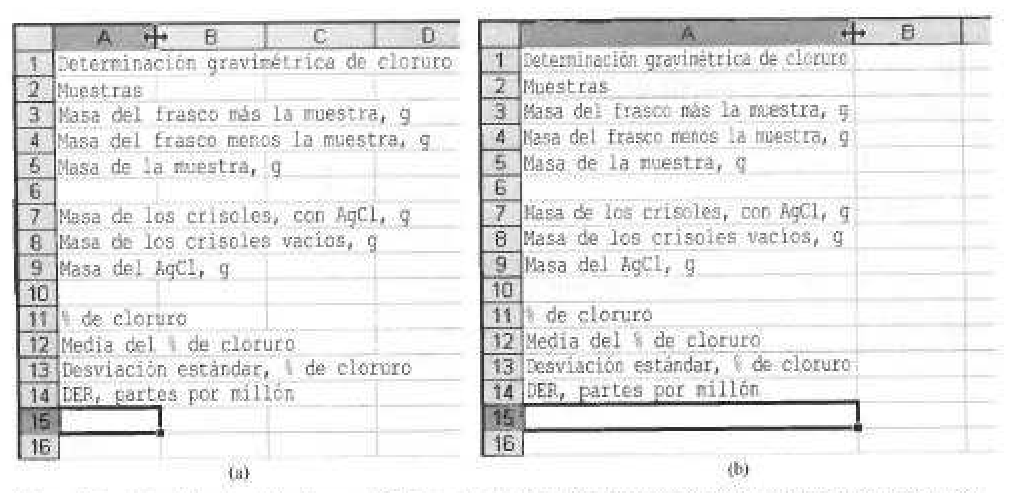


Figura 3.3. Ajuste del ancho de la columna. (a) Coloque el cursor del ratón en la separación entre la columna A y la columna B y arrastre hacia la derecha hasta la posición que se muestra en (b).

	A	B	C	D
1	Determinación gravimétrica de cloruro			
2	Muestras	1	2	3
3	Masa del frasco más la muestra, g	27.6115	27.2185	26.8105
4	Masa del frasco menos la muestra, g	27.2185	26.8105	26.4517
5	Masa de la muestra, g	0.3930		
6				
7	Masa de los crisoles, con AgCl, g			
8	Masa de los crisoles vacíos, g			
9	Masa del AgCl, g			

Figura 3.4. Introducción de los datos de las muestras.

Introducción de números en la hoja de cálculo

Ahora escribiremos algunos datos en la hoja de cálculo. Haga clic en la celda B2 y escriba

```
1[↵]
27.6115[↵]
27.2185[↵]
```

Queremos calcular, en la celda B5, la diferencia entre los datos de la celda B3 y los de la celda B4, por lo que escribimos

```
=b3-b4[↵]
```

Esta expresión escrita recibe el nombre de **fórmula**. En Excel, las fórmulas se inician con un signo igual [=] seguido por la expresión numérica que se desea. Observe que la diferencia entre el contenido de la celda B3 y la celda B4 se exhibe en la celda B5. Ahora hay que continuar introduciendo los datos hasta que la hoja de cálculo aparezca como la que se muestra en la Figura 3.4.

◀ Las fórmulas siempre se inician con el signo igual [=] en Excel.

Llenado de las celdas utilizando el controlador de relleno

Las fórmulas para las celdas C5 y D5 son idénticas a la fórmula de B5, salvo que las referencias de los datos son diferentes. En la celda C5 queremos calcular la diferencia entre el contenido de las celdas C3 y C4 y, en la celda D5, la diferencia entre D3 y D4. Podríamos escribir las fórmulas en las celdas C5 y D5, como en el caso de B5, pero Excel proporciona una forma fácil de duplicar las fórmulas y cambia automáticamente las celdas de referencia a los valores apropiados. Para duplicar una fórmula en celdas adyacentes a una fórmula que ya existe, simplemente pulse en la celda que contiene la fórmula (en este ejemplo es B5); a continuación dé un clic en el controlador de relleno (véase la Figura 3.1) y arrastre el extremo del rectángulo hacia la derecha para que abarque las celdas en las que se quiera copiar la fórmula. Inténtelo ya. Presione sobre la celda B5; y, ahora, haga clic en el controlador de relleno; luego, arrastre hacia la derecha para abarcar las celdas C5 y D5. Cuando suelte el botón del ratón, la hoja de cálculo aparecerá como la de la Figura 3.5. Ahora haga clic en la celda B5 y vea la fórmula en la barra de fórmulas. Compare la fórmula con las de las celdas C5 y D5.

Ahora hay que ejecutar la misma operación en los renglones 7, 8 y 9, que se muestran en la Figura 3.6, para lo cual hay que introducir el resto de los datos en la hoja de cálculo.

A continuación hay que pulsar en la celda B9 y escribir la siguiente fórmula:

```
=b7-b8[↵]
```

	A	B	C	D
1	Determinación gravimétrica de cloruro			
2	Muestras	1	2	3
3	Masa del frasco más la muestra, g	27.6115	27.2185	26.8105
4	Masa del frasco menos la muestra, g	27.2185	26.8105	26.4517
5	Masa de la muestra, g	0.3930	0.4080	0.3588

Figura 3.5. Empleo del controlador de relleno para copiar fórmulas a celdas adyacentes en una hoja de cálculo. En este ejemplo se da un clic en la celda B5 y luego en el controlador de relleno; después se arrastra el rectángulo hacia la derecha hasta abarcar las celdas C5 y D5. Las fórmulas de las celdas B5, C5 y D5 son idénticas, pero las referencias en las fórmulas se relacionan con los datos de las columnas B, C y D, respectivamente.

▶ El controlador de relleno permite copiar el contenido de una celda en otras, de manera horizontal o vertical, pero no en ambas formas. Basta con pulsar en el controlador de relleno y arrastrarlo desde la celda inicial hasta la celda donde se desea copiar la original.

Dé un clic otra vez en la celda B9, luego en el controlador de relleno y arrastre hacia las columnas C y D para copiar la fórmula en las celdas C9 y D9. Así se calcula la masa del cloruro de plata de los tres crisoles.

3A.2. Realización de cálculos complejos con Excel

Según se muestra en el Capítulo 12, la ecuación para calcular el porcentaje de cloruro en cada muestra es

$$\%\ \text{de cloruro} = \frac{\dfrac{\text{masa de AgCl}}{\text{masa molar de AgCl}} \times \text{masa molar de Cl}}{\text{masa de la muestra}} \times 100\%$$

$$= \frac{\dfrac{\text{masa de AgCl}}{143.321\ \text{gramos/mol}} \times 35.4527\ \text{gramos/mol}}{\text{masa de la muestra}} \times 100\%$$

La tarea ahora consiste en traducir esta ecuación en una fórmula de Excel, como se muestra a continuación, y escribirla en la celda B11.

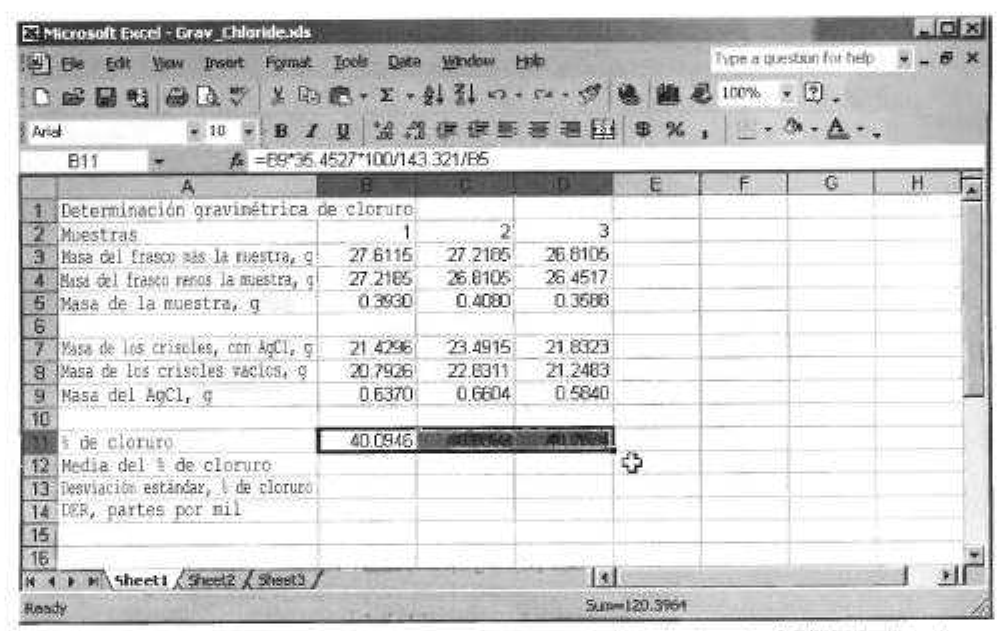
```
=B9*35.4527*100/143.321/B5[↵]
```

Una vez escrita la fórmula, haga clic en la celda B11 y arrastre el controlador de relleno para copiar la fórmula en las celdas C11 y D11. El porcentaje de cloruro para las muestras 2 y 3 aparece ahora en la hoja de cálculo como se muestra en la Figura 3.7.

La hoja de cálculo se completa y documenta en el Capítulo 6, después de haber estudiado algunos cálculos importantes de análisis estadístico. Por ahora, dé un clic en **Archivo/Guardar como...** en la barra de menú es, introduzca un nombre, por

	A	B	C	D
1	Determinación gravimétrica de cloruro			
2	Muestras	1	2	3
3	Masa del frasco más la muestra, g	27.6115	27.2185	26.8105
4	Masa del frasco menos la muestra, g	27.2185	26.8105	26.4517
5	Masa de la muestra, g	0.3930	0.4080	0.3588
6				
7	Masa de los crisoles, con AgCl, g	21.4296	23.4915	21.8323
8	Masa de los crisoles vacíos, g	20.7926	22.8311	21.2483
9	Masa del AgCl, g			

Figura 3.6. Introducción de datos en la hoja de cálculo para realizar los cálculos de la masa del cloruro de plata seco en los crisoles.



Microsoft Excel - Grav_Chloride.xls

B11 = =B9*35.4527*100/143.321/B5

	A	B	C	D
1	Determinación gravimétrica de cloruro			
2	Muestras	1	2	3
3	Masa del frasco más la muestra, g	27.6115	27.2185	26.8105
4	Masa del frasco menos la muestra, g	27.2185	26.8105	26.4517
5	Masa de la muestra, g	0.3930	0.4080	0.3588
6				
7	Masa de los crisoles, con AgCl, g	21.4296	23.4915	21.8323
8	Masa de los crisoles vacíos, g	20.7926	22.8311	21.2483
9	Masa del AgCl, g	0.6370	0.6604	0.5840
10				
11	% de cloruro	40.0946	[illegible]	[illegible]
12	Media del % de cloruro			
13	Desviación estándar, % de cloruro			
14	DER, partes por mil			
15				
16				

Sheet1 / Sheet2 / Sheet3 — Ready — Sum=120.3964

Figura 3.7. Finalización del cálculo para obtener el porcentaje de cloruro. Escriba la fórmula en la celda B11, dé un clic en el controlador de relleno y arrástrelo hacia la derecha hasta la celda D11.

ejemplo **grav_cloruro**, y guarde la hoja de cálculo en un disquete u otro dispositivo, para revisarlo y editarlo más tarde. El programa Excel automáticamente guarda el documento con la extensión **.xls** junto al nombre del archivo, de manera que aparecerá como **grav_cloruro.xls** en el disquete.

Al elaborar esta hoja de cálculo usted aprendió a hacer algunas operaciones básicas con las hojas de cálculo, sin olvidar la introducción de textos, cambio del ancho de las columnas con el ratón, duplicación de las celdas con el controlador de relleno y la introducción de fórmulas.

3B CÁLCULO DE LAS MASAS MOLARES CON EXCEL

EJERCICIO 2 CON HOJA DE CÁLCULO

En este ejercicio aprenderá cómo importar datos de una fuente externa, a manejar los datos para obtener los valores numéricos deseados de las masas molares de los elementos, a buscar los valores apropiados de las masas molares de los elementos y, finalmente, a calcular las masas molares de los compuestos. Las funciones de Excel necesarias para desarrollar estas tareas son de gran ayuda en una gran variedad de tratamiento de datos y de cálculos.

3B.1. Importación de datos desde páginas web

El desarrollo de Internet y la gran capacidad de almacenamiento y recuperación de datos, tanto de texto como numéricos, ha facilitado el acceso a los últimos valores de

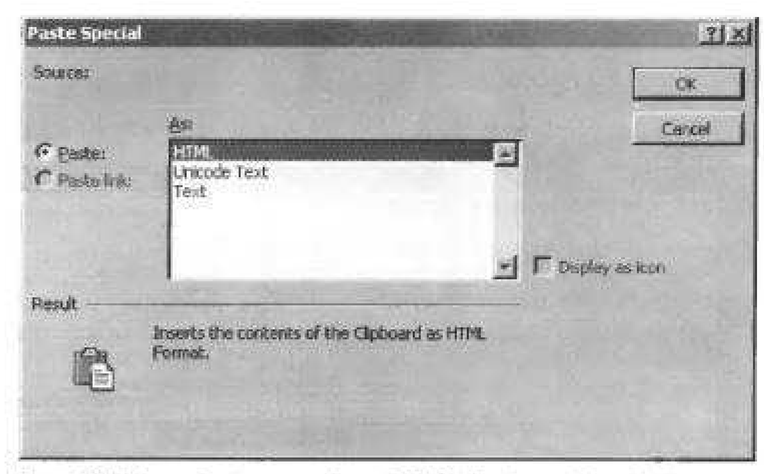


Figura 3.8. Ventana de opciones para el comando **Edición/Pegado especial...** en Excel.

▶ La importación de datos reduce al mínimo los errores de transcripción y ahorra mucho tiempo.

▶ Pulse las teclas [Alt-tab] para elegir entre los programas.

masas molares, las constantes universales y muchos datos originales de las publicaciones científicas. La ventaja principal de la importación directa de datos numéricos es que se evitan los errores humanos en el momento de la transcripción. Además, si necesita bastantes valores, al importarlos ahorra tiempo. En cambio, si sólo requiere importar unos cuantos valores, entonces la forma más sencilla de tener los datos en una hoja de cálculo es mediante el uso de las funciones básicas de edición de todos los programas de Windows. Por ejemplo, resalte el número que desea o la serie de caracteres, a continuación dé un clic en **Edición/Copiar** (o use las teclas `[Ctrl-c]`), luego coloque el cursor en el lugar deseado de la hoja de cálculo y pulse **Edición/Pegar** `[Ctrl-v]` o **Edición/Pegado especial...** Se puede probar esta función usando el navegador de la Web para entrar a **www.google.com**, buscar documentos que contengan las palabras clave «iupac pesos atómicos» y navegar por la página web de la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Esta institución tiene una página web que contiene una tabla con los pesos atómicas más recientes[1]. Con el ratón se puede resaltar la tabla completa, incluyendo los cinco encabezados de las columnas, y pulsando las teclas `[Ctrl-c]` se puede copiar la tabla de datos en el portapapeles del computador. Después, abra Excel, pulse en la celda A1 de una hoja de trabajo nueva, dé un clic en **Edición/Pegado especial...** y aparecerá una ventana semejante a la que se muestra en la Figura 3.8.

Seleccione **HTML** de tal modo que quede resaltado; a continuación pulse en **Aceptar** y la hoja de cálculo aparecerá como se muestra en la Figura 3.9. HTML se refiere a un lenguaje de hipertexto, que es el lenguaje que se utiliza para codificar muchas páginas web. Cuando usted copia los datos de la tabla, las instrucciones ocultas de HTLM permiten que Excel ordene los datos en la hoja de trabajo de manera muy parecida a la original de la página web. Si su versión de Excel no tiene la opción **Edición/Pegado especial.../HTLM**, debe pulsar en la celda A1, pegar la tabla `[Ctrl-v]` y obtendrá resultados parecidos.

[1] T. B. Coplen, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, *73*, 667-683.

	A	B	C	D	E	F
1	At No	Symbol	Name	Atomic Wt	Notes	
2	1	H	Hydrogen	1.00794(7)	1, 2, 3	
3	2	He	Helium	4.002602(2)	1, 2	
4	3	Li	Lithium	[6.941(2)]	1, 2, 3, 4	
5	4	Be	Beryllium	9.012182(3)		
6	5	B	Boron	10.811(7)	1, 2, 3	
7	6	C	Carbon	12.0107(8)	1, 2	

Figura 3.9. Tabla de los pesos atómicos de la página en Internet de la IUPAC, pegada en Excel como HTML (lenguaje de hipertexto). La tabla está resaltada y es difícil de entender porque todavía no tiene el formato de Excel.

Observe que el texto está desordenado en las celdas, por lo que resulta difícil leer la tabla de datos. Usted puede cambiar el ancho de las columnas de forma manual, como se vio antes; pero hay una manera más rápida y automática de mejorar la apariencia y lectura de la tabla. La tabla de datos debe estar resaltada, entonces dé un clic en **Formato/Celdas...**, luego otro en **Alineación**, dé dos clics en el botón **Ajustar texto** para quitar la selección y, a continuación, haga clic en **Aceptar**. Por último, elija **Formato/Columna/Autoajustar la selección** y su hoja de cálculo tendrá un nuevo formato y será legible, como se muestra en la Figura 3.10. Al recorrer hacia abajo la hoja de cálculo observe que todas las columnas tienen el ancho adecuado para albergar el número con mayor cantidad de caracteres de cada columna y que no hay columnas con el texto desordenado. El texto en las columnas está justificado a la izquierda y los datos numéricos están justificados a la derecha.

3B.2. Cómo trabajar con series de caracteres

Excel puede reconocer, por lo general, cualquier clase de datos que se hayan introducido en las celdas o se hayan importado. Por ejemplo, en la celda A2, Excel reconoce el número 1 y por eso está justificado a la derecha de la celda. Todos los números atómicos de la columna A se reconocen correctamente como datos numéricos. Por otra parte, Excel reconoce que la celda C2 contiene sólo caracteres alfabéticos, los cuales están justificados en el margen de la izquierda. Observe que la celda E2 tiene un triángulo pequeño en la esquina izquierda, lo que indica que hay ahí un problema. Si da un clic en la celda E2, aparece un pequeño cuadro que contiene un signo de admiración, y si coloca el cursor sobre este cuadro, aparece un nuevo cuadro

	A	B	C	D	E	F
1	At No	Symbol	Name	Atomic Wt	Notes	
2	1	H	Hydrogen	1.00794(7)	1, 2, 3	
3	2	He	Helium	4.002602(2)	1, 2	
4	3	Li	Lithium	[6.941(2)]	1, 2, 3, 4	
5	4	Be	Beryllium	9.012182(3)		
6	5	B	Boron	10.811(7)	1, 2, 3	
7	6	C	Carbon	12.0107(8)	1, 2	

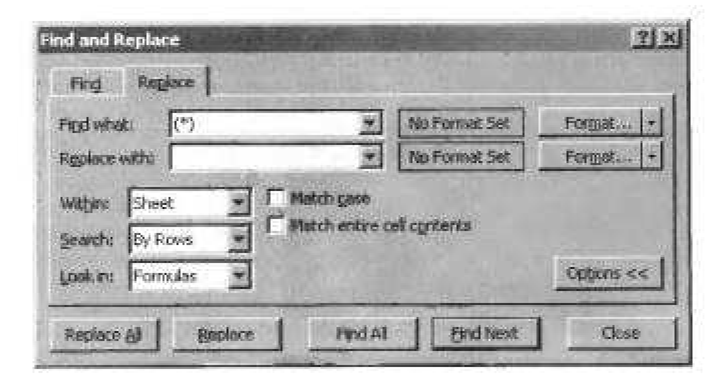
Figura 3.10. Tabla con formato de pesos atómicos de la IUPAC.

que indica que hay confusión respecto al tipo de datos que contiene la celda. Excel interpreta los datos (1, 2, 3) como una fecha. No utilizaremos los datos de la columna E en este ejercicio, por lo que se pueden pasar por alto los errores de este tipo en las columnas. Los números de la columna F, sin comas, se interpretan como datos numéricos.

Analicemos los pesos atómicos (masas) de la columna D y observemos algunas características importantes en los datos. De aquí en adelante se utiliza el concepto **masas atómicas** en lugar de pesos atómicos. En primer lugar, Excel interpreta los datos de la columna D como texto y no como datos numéricos. Esto es así porque aparece un dígito entre paréntesis al final de cada línea. Este dígito representa la incertidumbre del último número de la masa atómica. Por ejemplo, la masa atómica del hidrógeno se puede escribir como 1.00794 ± 0.00007, en lugar de escribir 1.00794(7). De acuerdo con el Capítulo 6, la incertidumbre en las masas atómicas se puede usar para calcular la incertidumbre de cualquier resultado que se derive de las masas atómicas, como la masa molar de los compuestos. A pesar de que es sencillo cortar (`[ctrl-x]` o **Edición/Cortar**) y pegar la incertidumbre en otra celda, puede borrarse de todas las celdas si no se va a utilizar. Para ver cómo interpreta Excel las masas atómicas sin la incertidumbre del paréntesis, dé un clic en D2, copie los datos, pulse en la celda G2 y pegue los datos. A continuación dé un clic en la barra de fórmulas, use la tecla de retroceso o la tecla suprimir para borrar los caracteres «(7)» y dé un clic en la tecla `[Enter]`. Observe que ahora Excel interpreta la masa atómica del hidrógeno como un dato numérico y el número 1.00794 está justificado en el margen de la derecha de la celda. Resultaría directo pero tedioso realizar esta operación para cada una de las 113 masas atómicas de la tabla; además aumentaría la probabilidad de borrar algunos caracteres por equivocación, lo que conduciría a errores. Por suerte, Excel cuenta con muchas funciones incorporadas que permiten actuar en situaciones como las descritas.

Buscar y remplazar

Una forma de eliminar las incertidumbres entre paréntesis de la tabla de las masas atómicas es mediante el uso de la función de Excel **Buscar/Reemplazar**. A continuación se presentan ejemplos con algunas de las entradas. Copie las masas atómicas, desde la del hidrógeno hasta la del cobre incluyendo las incertidumbres, en la columna F, en las celdas F2:F30. Ahora seleccione las celdas F2:F30. Diríjase al menú **Edición** y elija **Reemplazar**. De esta forma se abre la ventana **Buscar y reemplazar**, como la que se muestra a continuación. Debe asegurarse de que se haya seleccionado el cuadro **Reemplazar**, como se muestra



Escriba (*) en el cuadro **Buscar:** y deje en blanco el cuadro correspondiente a **Reemplazar con:**. Ahora el asterisco es un comodín. Al escoger (*) como texto de búsqueda significa que se buscarán los paréntesis y lo que contengan, y que se reemplazarán en este caso con nada, es decir, eliminándolos. En el cuadro **Buscar:**, seleccione **Por columnas** y haga clic en **Reemplazar todos**. Observe que han desaparecido los paréntesis y sus caracteres en las 29 entradas. Ahora borre las 29 entradas de la columna F, ya que no se volverá a trabajar con esto.

Aunque la función **Buscar/Reemplazar** opera bien para estos datos, por lo general no se utiliza como función incorporada para manipular series de caracteres alfabéticos y números. Estas funciones reciben el nombre de **funciones de cadenas**. Se mostrará el uso de las funciones de cadenas para eliminar las incertidumbres entre paréntesis de los datos de la columna D y obtener una columna numérica con las masas atómicas.

Una cadena es un grupo de caracteres alfabéticos o numéricos.

La función ENCONTRAR

La función **ENCONTRAR(texto_buscado,dentro_del_texto,núm_inicial)** de las hojas de cálculo de Excel permite encontrar la posición de cualquier carácter alfanumérico que se especifique, en una cadena de texto. Por ejemplo, en la tabla de las masas atómicas, sería útil saber en dónde están los paréntesis de cada una de las cadenas de texto de la columna D. Considere de nuevo la masa atómica del hidrógeno, que está representada, en la celda D2, por la cadena de texto «1.00794(7)». La cadena se presenta entre comillas porque Excel reconoce los caracteres entrecomillados como cadenas. Si contamos los caracteres de la cadena de izquierda a derecha, se observa que el paréntesis de la izquierda ocupa la octava posición y el de la derecha, la décima. Excel permite encontrar automáticamente la posición del paréntesis de la izquierda mediante la función ENCONTRAR("(","1.00974(7)",1), en donde la cadena "(" corresponde a **texto_buscado**; la cadena «1.00974(7)» corresponde a **dentro_del_texto** y el número 1 es **núm_inicial**, que representa la posición del carácter en la cadena en donde se desea que Excel inicie la cuenta. Si se omite **núm_inicial**, se supone que es el primero de los caracteres de la cadena. Efectúe una prueba con la función, dé un clic en la celda G2 y escriba

◀ La función ENCONTRAR localiza un carácter o una cadena de caracteres dentro de otra cadena e indica su ubicación.
La fórmula «`ENCONTRAR("&", "Ley & orden")`» genera el número 5 porque «&» está en la quinta posición en la cadena «Ley & orden».

```
=HALLAR("(","1.00794(7)",1)[↵]
```

con lo cual aparece el número 8 en la celda G2, lo que indica que el paréntesis de la izquierda ocupa la octava posición de los caracteres que corresponden a la masa atómica. A continuación dé un clic en la celda G3 y escriba

```
=HALLAR(")","1.00794(7)",1)[↵]
```

Así aparece el número 10 en la celda G3, que indica la posición del paréntesis de la derecha. Se puede usar la función ENCONTRAR para localizar la posición de cualquiera de los caracteres de las cadenas. A continuación, en lugar de escribir la cadena, se puede utilizar la celda de referencia, que en el caso de la masa atómica del hidrógeno es D2. Dé un clic en la celda G2 y escriba

```
=HALLAR("(",D2)[↵]
```

y de nuevo aparece el número 8 en la celda. Observe que se omitió porque se desea empezar la búsqueda con el primero de los caracteres de la cadena. Ahora, utilice el controlador de relleno para copiar la celda G2 en las celdas G3:G10 y la hoja de cálculo aparecerá como se muestra en la Figura 3.11. Después de observar los re-

	A	B	C	D	E	F	G
1	At No	Symbol	Name	Atomic Wt	Notes		
2	1	H	Hydrogen	1.00794(7)	1, 2, 3		8
3	2	He	Helium	4.002602(2)	1, 2		9
4	3	Li	Lithium	[6.941(2)]	1, 2, 3, 4		7
5	4	Be	Beryllium	9.012182(3)			9
6	5	B	Boron	10.811(7)	1, 2, 3		7
7	6	C	Carbon	12.0107(8)	1, 2		8
8	7	N	Nitrogen	14.0067(2)	1, 2		8
9	8	O	Oxygen	15.9994(3)	1, 2		8
10	9	F	Fluorine	18.9984032(5)			11

Figura 3.11. Hoja de cálculo que muestra los resultados de usar la función ENCONTRAR para localizar la posición del paréntesis izquierdo en cada una de las masas atómicas de las celdas D2 hasta D10.

sultados de buscar los paréntesis en las celdas G3:G10 y revisar que los números resultantes corresponden a las posiciones de los paréntesis de la izquierda de las celdas D2:D10, presione la tecla Suprimir para borrar la columna G.

La función EXTRAE

► La función EXTRAE forma una cadena a partir de una segunda cadena, según la especificación de la posición del primero de los caracteres de la cadena solicitada así como del número deseado de caracteres. Por ejemplo, `=EXTRAE ("Oh, Brother, Where Art Thou?",5,7)` genera la cadena «Brother». Observe que los espacios cuentan como caracteres.

Una vez que aprendió a buscar caracteres dentro de las series, se puede utilizar la función de Excel **EXTRAE(texto,posición_inicial,núm_de_caracteres)** para obtener los datos numéricos de las masas atómicas a partir de las series de la columna D. La variable **texto** es la cadena que interesa, **posición_inicial** es la posición del carácter a partir de donde nos gustaría iniciar la obtención de datos, y **núm_de_caracteres** son los caracteres que se quiere obtener de la cadena. En este ejemplo, la posición inicial siempre es 1 debido a que todas las cadenas empiezan con el primer dígito de la masa atómica. El número de caracteres queda determinado por la función ENCONTRAR, que localiza el paréntesis derecho, como se hizo anteriormente. Inténtelo; dé un clic en la celda F2 y escriba

```
=EXTRAE(D2,1,HALLAR("(",D2))[↵]
```

Observe que aparece la masa atómica del hidrógeno en la celda F2, pero todavía no está correcta porque el paréntesis izquierdo se encuentra al final de la cadena. Esta dificultad se supera con facilidad al escribir −1 al final de la función ENCONTRAR, con lo que se resta uno de la posición del carácter del paréntesis izquierdo para obtener la posición del último carácter de la masa atómica. Dé un clic en la celda F2, después en la barra de fórmulas, al final de la función ENCONTRAR, y cambie el contenido de la celda por el siguiente:

```
=EXTRAE(D2,1,HALLAR("(",D2)-1)[↵]
```

Ahora, en la celda, aparece la masa atómica del hidrógeno como 1.00749. Para terminar pulse el controlador de relleno de la celda F2 y arrástrelo hasta el final de la tabla para obtener las masas atómicas de las cadenas. La hoja de trabajo debe verse como se muestra en la Figura 3.12. Si examina la columna F podrá ver que algunas masas atómicas todavía no aparecen en la forma correcta. La masa atómica del litio aparece como [6.941, y otros elementos (como el 43, el 61, los elementos 84-89 y 93-114) presentan la notación #¡VALOR!, lo cual indica que hay un error porque no hay paréntesis en estas cadenas. Por ahora, basta con copiar los valores de las cade-

	A	B	C	D	E	F
1	At No	Symbol	Name	Atomic Wt	Notes	
2	1	H	Hydrogen	1.00794(7)	1, 2, 3	1.00794
3	2	He	Helium	4.002602(2)	1, 2	4.002602
4	3	Li	Lithium	[6.941(2)]	1, 2, 3, 4	[6.941
5	4	Be	Beryllium	9.012182(3)		9.012182
6	5	B	Boron	10.811(7)	1, 2, 3	10.811
7	6	C	Carbon	12.0107(8)	1, 2	12.0107
8	7	N	Nitrogen	14.0067(2)	1, 2	14.0067
9	8	O	Oxygen	15.9994(3)	1, 2	15.9994
10	9	F	Fluorine	18.9984032(5)		18.9984032

Figura 3.12. Obtención de las masas atómicas a partir de cadenas. La mayor parte de las masas atómicas aparecen en la forma correcta, en la columna F, excepto la del litio y algunos otros, que aparecen con corchetes.

nos de la columna D, pegarlos en la columna F y editar una por una las cadenas para que no aparezcan paréntesis, corchetes o incertidumbres en la columna D. En los ejercicios del final del capítulo se le pide desarrollar fórmulas para efectuar estas conversiones de manera automática. Excel tiene funciones que permiten verificar los resultados de las funciones para que, cuando se hayan cometido errores, se puedan corregir automáticamente. El análisis de estas funciones se hará más adelante.

3B.3. Uso de BUSCARV para localizar datos en una hoja de trabajo

El último objetivo de este ejercicio es calcular de forma directa y automática las masas molares de compuestos. Como se dispone de todos los símbolos de los elementos en la columna B de la hoja de trabajo y con las masas atómicas respectivas, en la columna D, resultaría muy útil si hubiera una forma de encontrar la masa atómica con sólo indicar el símbolo. Excel proporciona una manera útil para lograr esta tarea. La función **BUSCARV(valor_buscado,matriz_buscar_en,indicador_columnas,ordenado)** busca **valor_buscado** en la primera columna de una sección en una hoja de cálculo especificada como **matriz_buscar_en** y escribe el contenido correspondiente de la columna indicada por **indicador_columnas**. Apliquemos ahora esta función para buscar la masa atómica del flúor. Para empezar, dé un clic en la celda G1 y escriba

► BUSCARV("masa", A1:B5,2,FALSO) examina la primera columna, desde A1 hasta B5 (véase abajo) para la cadena «masa» y proporciona al valor correspondiente a la cadena en la columna 2. En este ejemplo se obtiene 0.357. Si no se encuentra una correspondencia exacta, se señalará un error.

```
Elemento[→]
No. de átomos[→]
Masa atómica[↵]
=BUSCARV("F",B2:F114,5,FALSO)[↵]
```

La hoja de cálculo debe verse como la que aparece en la Figura 3.13, donde la masa molar del flúor está en la celda I2. Excel ha buscado la masa atómica del flúor (especificada con su símbolo «F» como **valor_buscado**) en la región rectangular de la hoja de cálculo especificada con la variable **matriz_buscar_en**, que en este ejemplo es B2:F114. Esta región o **matriz** contiene los símbolos en la primera columna (columna B de la hoja de cálculo) y las masas atómicas extraídas, en la quinta columna (columna F en la hoja de cálculo). En la función, la parte **indicador_columnas**

	A	B
1	volumen	2
2	temperatura	300
3	masa	0.357
4	moles	0.5
5	cte. gases	0.0821

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	At No	Symbol	Name	Atomic Wt	Notes		Elemento	No. de átomos	Masa atómica
2	1	H	Hydrogen	1.00794(7)	1, 2, 3	1.00794			18.9984032
3	2	He	Helium	4.002602(2)	1, 2	4.002602			
4	3	Li	Lithium	[6.941(2)]	1, 2, 3, 4	6.941			
5	4	Be	Beryllium	9.012182(3)		9.012182			
6	5	B	Boron	10.811(7)	1, 2, 3	10.811			
7	6	C	Carbon	12.0107(8)	1, 2	12.0107			
8	7	N	Nitrogen	14.0067(2)	1, 2	14.0067			
9	8	O	Oxygen	15.9994(3)	1, 2	15.9994			
10	9	F	Fluorine	18.9984032(5)		18.9984032			

Figura 3.13. Uso de BUSCARV para buscar y mostrar la masa atómica del flúor.

nas se establece como 5 para indicar que queremos la masa atómica en la quinta columna de la matriz. Excel supone que el valor que se busca está en la primera columna de la matriz. La variable lógica **ordenado**, que se señala como FALSO, le indica a Excel que la correspondencia entre el símbolo que se busca y el resultado debe ser exacta. Si esta variable se marca como VERDADERO, BUSCARV encontrará un valor aproximado. Si no encuentra una correspondencia, el resultado será un error. Intente aplicar la función BUSCARV con diferentes símbolos de los elementos, en la celda I2, y observe los resultados.

Ahora se puede generalizar el uso de la función de búsqueda de manera que se pueda buscar la masa atómica de cualquier elemento sólo con escribir su símbolo en una celda. Dé un clic en la celda I2, otro en la barra de fórmulas y edite su contenido para que quede como sigue:

```
=BUSCARV(G2,B2:F114,5,FALSO)[↵]
```

G	H	I
Elemento	No. de átomos	Masa atómica
Fe		55.845
S		32.065

Figura 3.14. Se puede buscar la masa atómica de cualquier elemento si se escribe su símbolo en las celdas G2 o G3.

El mensaje de error #N/A aparece en la celda I2 debido a que G2 está en blanco y no contiene símbolo alguno. Pulse en G2 y escriba `Fe`. La masa atómica del hierro aparece ahora en la celda I2. Como ejercicio, escriba algunos otros símbolos en la celda G2 y observe los resultados. Cuando esté seguro de que la función BUSCARV está operando de forma adecuada, dé un clic en la celda I2 y copie su contenido en la celda I3, usando el controlador de relleno. Luego escriba los símbolos de varios elementos en la celda G3; la hoja de cálculo debe aparecer como la que se muestra en la Figura 3.14.

3B.4. Cómo efectuar cálculos

El último paso en este ejercicio consiste en plantear fórmulas con las que se pueda calcular la masa molar de un compuesto a partir de las masas atómicas buscadas por las funciones en las celdas G2 y G3. Por ahora el cálculo se limita a compuestos binarios y se dejarán los casos más complejos para los ejercicios del final del capítulo. A continuación se calcula la masa molar de NaCl. Inicie pulsando en la celda G2 y escriba

```
Na[→]
1[↵]
1[←]
Cl[↵]
```

	G	H	I	J
1	Elemento	No. de átomos	Masa atómica	Masa
2	Na	1	22.989770	22.98977
3	Cl	1	35.453	35.453
4				58.44277
5				

Figura 3.15. Cálculo de la masa molar de NaCl. La hoja de cálculo se usa para compuestos binarios. Escriba el símbolo del primer elemento en la celda G2 y el número de átomos de ese elemento en la celda H2. Escriba el símbolo y el número de átomos del segundo elemento en G3 y H3. En la celda J4 aparecerá la masa molar del compuesto.

En la hoja de cálculo aparecen las masas atómicas del Na y del Cl en las celdas I2 e I3, respectivamente, y el número 1 en las celdas H2 y H3, que indica el número de átomos de cada elemento en la fórmula NaCl. Ahora dé un clic en la celda J1 e introduzca lo siguiente:

```
Masa[↵]
=H2*I2[↵]
```

Copie la fórmula de J2 en J3 con el controlador de relleno e introduzca la siguiente ecuación en la celda J4:

```
=J2+J3[↵]
```

Con esta fórmula se suma el contenido de las celdas J2 y J3, que es la masa total de Na y de Cl, y aparece la masa molar del NaCl en la celda J4. La hoja de cálculo debe verse como la de la Figura 3.15. Pruebe esta hoja de cálculo con algunos de los compuestos binarios que aparecen en la tabla de masas molares, al final de este libro. Compare las masas molares obtenidas en la hoja de cálculo con las de la tabla. Observe que Excel no tiene forma de actuar sobre las cifras significativas, por lo que las masas molares calculadas con la hoja de cálculo se deben redondear para tener sólo los dígitos significativos. En el Capítulo 6 se estudian los métodos que relacionan las cifras significativas con los resultados calculados. Para finalizar esta actividad, asigne un nombre adecuado a su hoja de cálculo y guárdela en un disquete para un uso futuro.

◄ La hoja de cálculo opera sólo con dos elementos. ¿Qué cambios habría que hacer para que abarcara más de dos elementos? ¿Existe algún modo de cambiar la hoja de cálculo para que pueda usarse con cualquier número de elementos? A medida que llene la barra de herramientas de Excel, encontrará formas mejores y más ingeniosas de calcular una masa molar.

Este capítulo comenzó con el uso de las hojas de cálculo en química analítica estudiando muchas de las operaciones básicas como introducción de datos, importación de datos, control de cadenas y cálculos básicos. En otras hojas de cálculo, tanto en este libro como en *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se utilizan las técnicas estudiadas con lo que se aprenderá más sobre Excel, lo que será de utilidad en el estudio de la química analítica y de otros campos relacionados.

TAREAS EN LA RED

Dirija el navegador a un programa de búsqueda, y realice una investigación para localizar una tabla con formato HTML de la densidad del agua en función de la temperatura, en intervalos de un grado y que abarque desde 15 °C hasta 30 °C. Utilice las palabras clave «water temperature density table g/mL». Copie la tabla y péguela en una hoja de trabajo como HTML para que se acomode en las celdas. Guárdela en un archivo para utilizarla más adelante, en el Ejercicio 3.10.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

*3.1. Describa el uso de las siguientes funciones de Excel, después de leer lo que se menciona de ellas en la sección de ayuda de Microsoft Excel.
(a) RAIZ
(b) SUMA
(c) PI
(d) FACT
(e) EXP
(f) LOG

3.2. Utilice la ayuda de Microsoft Excel para ver el uso de la función CONTAR. Determine con esta función el número de datos de cada columna de la hoja de cálculo de la Figura 3.7. La función contar es muy útil para determinar el número de datos introducidos en un área determinada de una hoja de cálculo.

3.3. Elabore una hoja de cálculo semejante a la que se muestra en la Figura 3.7 para la determinación gravimétrica de níquel, utilizando dimetilglioxima. Vea la Sección 37B.3 para más detalles. Use la hoja de trabajo del Problema 3.9 para calcular la masa molar de $Ni(DMG)_2$, si es que está disponible.

*3.4. Escriba una fórmula en Excel utilizando las funciones ENCONTRAR y EXTRAE para eliminar los corchetes y la incertidumbre de la masa atómica del litio, a partir de la tabla de la IUPAC, y muestre los caracteres numéricos del peso atómico.

3.5. Desarrolle una fórmula en Excel para los elementos 43, 61, 84 a 89 y 93 a 114, que suprima automáticamente los corchetes de la tabla de masas atómicas de la IUPAC y elimine la leyenda de error #¡VALOR! como se describe en la Sección 3B.2.

*3.6. Plantee una fórmula en Excel usando las funciones ENCONTRAR y EXTRAE que muestre automáticamente las incertidumbres de las masas atómicas que se encuentran en la tabla de la IUPAC.

3.7. Utilice la hoja de trabajo de la Figura 3.15 para calcular las masas molares de los compuestos siguientes.
(a) HCl
(b) NH_3
(c) ZnS
(d) $AgCl$
(e) $PbCl_2$
(f) Bi_2O_3
(g) Al_2O_3

3.8. Modifique la hoja de trabajo de Excel de la Figura 3.15 para calcular la masa molar de compuestos que contengan (a) tres elementos y (b) cinco elementos.

3.9. Modifique la hoja de cálculo de la Figura 3.15 para calcular las masas molares de los siguientes compuestos.
(a) Na_2SO_4
(b) $Ba(IO_3)_2$
(c) CaC_2O_4
(d) $KMnO_4$
(e) $K_4Fe(CN)_6$
(f) $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

3.10. **Ejercicio con alto grado de dificultad.** La Ecuación 2.1 permite el cálculo de las correcciones por flotación en aire para datos de masas. Suponga que está calibrando una pipeta de 100 mL mediante el peso de alícuotas de agua en una balanza analítica, y quiere elaborar una hoja de cálculo para corregir las masas de agua por flotación, a diferentes temperaturas en el laboratorio. La columna final en la hoja de trabajo contiene el porcentaje de error en las pesadas en función de la temperatura. Como punto de partida, use la tabla de las densidades del agua que obtuvo en la sección de tareas en la red de Internet de este capítulo. Otra opción es buscar los datos en el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* o en alguna otra fuente y escribirlos en la hoja de cálculo. Utilice la ley de los gases ideales para calcular la densidad del aire a las temperaturas desde 15 °C hasta 30 °C, a intervalos de un grado. Suponga que el aire está formado por 78% de nitrógeno y 22% de oxígeno, la densidad de las pesas patrón para calibrar la balanza es de 8.0 g/cm^3 y la presión atmosférica es de 1 atm.
(a) ¿Los resultados indican que es necesario hacer correcciones por flotación en aire para calibrar una pipeta? Justifique su decisión.
(b) ¿La temperatura es una variable importante al hacer correcciones por flotación durante la calibración de una pipeta? Explique su respuesta.
(c) ¿Cuál es la importancia de la tabla de densidad del agua frente a la temperatura en la calibración de una pipeta?
(d) Si efectúa 10 determinaciones duplicadas de la masa de agua transferida por una pipeta de 100 mL y el promedio de la masa aparente de agua transferida a 19 °C es de 99.736 g, ¿cuál es el volumen no corregido en la pipeta?
(e) ¿Cuál es el volumen de la pipeta corregido por flotación en aire en las pesadas?

* Las respuestas de las preguntas y problemas marcados con un asterisco se encuentran al final del libro.

(f) Un factor adicional que determina el volumen de un líquido transferido por una pipeta es la expansión y contracción del vidrio con los cambios de temperatura. El volumen de un recipiente de vidrio a una temperatura T está dado por $V_T = V_{20}[1 + \alpha(T - 20\ °C)]$, donde V_{20} es el volumen del vaso a 20 °C y α es el coeficiente de expansión cúbica del vidrio. El coeficiente de expansión cúbica varía según la clase de vidrio, para el borosilicato, α = 0.000010 mL/mL/°C. Adicione una columna a su hoja de cálculo para corregir la expansión del vidrio con la temperatura, y comente este efecto en relación con otros efectos que haya investigado.

(g) ¿Cuál es el volumen verdadero de la pipeta de 100 mL?

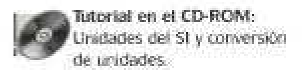
CAPÍTULO 4

Cálculos utilizados en química analítica

El número de Avogadro es una de las constantes físicas más importantes y es central para el estudio de la química. Actualmente está en curso un esfuerzo mundial para determinar este importante número hasta una parte en 100 millones. Varias esferas como la mostrada en la fotografía adjunta se fabricaron específicamente para dicha tarea, y se afirma que son las más perfectas que existen. El diámetro de la esfera de 10 cm es uniforme, con margen de error que no excede 40 nm. La medición del diámetro, masa, masa molar del silicio y distancia entre los átomos de silicio, posibilita calcular el número de Avogadro. Una vez determinado, este número se podría convertir en una nueva masa estándar —el kilogramo silicio—. Véase más información en el Ejercicio 4.39 y la sección de tareas en Internet.

En este capítulo se describen varios métodos utilizados para calcular los resultados de un análisis cuantitativo. Se empieza por presentar el Sistema Internacional de Unidades (SI) y distinguir entre masa y peso. Luego se estudia el mol, una medida de la cantidad de una sustancia química. A continuación se consideran las distintas formas de expresar las concentraciones de disoluciones. Por último, se trata la estequiometría química. Es probable que el lector ya haya estudiado gran parte del material de este capítulo en cursos de química general.

4A ALGUNAS UNIDADES DE MEDIDA IMPORTANTES


Tutorial en el CD-ROM: Unidades del SI y conversión de unidades.

4A.1. Unidades del SI

◄ SI es el acrónimo para el *Système International d'Unités* francés.

Científicos de todo el mundo han adoptado un sistema estandarizado de unidades llamado **Sistema Internacional de Unidades (SI)**. Este sistema se basa en las siete unidades básicas que se muestran en la Tabla 4.1. De ellas se derivan muchas otras unidades útiles, como el voltio, hertzio, culombio y joule.

Para expresar cantidades medidas pequeñas o grandes con unos cuantos dígitos se usan prefijos con esas unidades básicas y otras derivadas. Como se muestra en la Tabla 4.2, los prefijos multiplican la unidad por diversas potencias de 10. Por ejemplo, la longitud de onda de la radiación amarilla usada para determinar el sodio en la fotometría de llama es de casi 5.9×10^{-7} m, lo cual se expresa de manera más concisa como 590 nm (nanómetros); el volumen de líquido inyectado en una columna cromatográfica suele ser cercano a 50×10^{-6} L, o sea, 50 µl (microlitros), y la cantidad de memoria en algunos discos duros de computador es de alrededor de 20×10^9 bytes, es decir, 20 Gb (gigabytes).

El **angstrom, Å,** es una unidad de longitud que no forma parte del SI y se utiliza de manera generalizada para expresar la longitud de onda de radiaciones muy cortas, como los rayos X (1 Å = 0.1 nm = 10^{-10} m). Así, la longitud de onda de los rayos X se encuentra en el intervalo de 0.1 a 10 Å.

En química analítica es común determinar la cantidad de especies químicas a partir de medidas de masa. Para este tipo de medidas se usan las unidades métricas llamadas kilogramo (kg), gramo (g), miligramo (mg) y microgramo (µg). Los volú-



Desde hace más de un siglo, el kilogramo se define como la masa de un patrón único de platino-iridio alojado en un laboratorio de Sèvres, Francia. Es lamentable que dicho patrón estándar no sea muy preciso en relación con otros, como el metro, definido como la distancia que recorre la luz en 1/299792458 de segundo. Un consorcio mundial de metrólogos trabaja para determinar el número de Avogadro con exactitud de una parte en 100 millones, y este número se podría usar después para definir el kilogramo estándar como 1000/12 del número de Avogadro de átomos de carbono. Véase más información sobre este proyecto en la fotografía de inicio de capítulo y el Ejercicio 4.39.

TABLA 4.1

Unidades básicas del Sistema Internacional

Cantidad física	Nombre de la unidad	Abreviatura
Masa	kilogramo	kg
Longitud	metro	m
Tiempo	segundo	s
Temperatura	kelvin	K
Cantidad de una sustancia	mol	mol
Corriente eléctrica	amperio	A
Intensidad luminosa	candela	cd

menes de líquido se miden con las unidades denominadas litro (L), mililitro (mL) y, en algunos casos, microlitro (μL). El litro, que es la unidad de volumen del SI, se define como 10^{-3} m^3. El mililitro se define como 10^{-6} m^3 o 1 cm^3.

4A.2. Distinción entre masa y peso

Es importante entender la diferencia entre masa y peso. La **masa** es una medida invariante de la cantidad de materia de un objeto. El **peso** es la fuerza de atracción entre un objeto y sus alrededores, principalmente la Tierra. La atracción gravitatoria varía con la ubicación geográfica, de modo que el peso de un objeto depende del lugar donde se pese. Por ejemplo, un crisol *pesa* menos en Denver que en Atlantic City (ambas ciudades están casi a la misma latitud) porque la fuerza de atracción entre el crisol y la Tierra es menor en Denver, situado a mayor altitud sobre el nivel del mar. De manera similar, el crisol *pesa* más en Seattle que en Panamá (ambas ciudades están a nivel del mar) porque la tierra está un poco achatada en los polos, y la fuerza de atracción aumenta ligeramente con la latitud. Sin embargo, la *masa* del crisol es constante sin importar dónde se mida.

La **masa**, *m*, es una medida invariable de la cantidad de materia. El **peso**, *p*, es la fuerza de la atracción gravitatoria que la Tierra ejerce sobre la materia.

TABLA 4.2

Prefijos de unidades

Prefijo	Símbolo	Multiplicador
yota-	Y	10^{24}
zeta-	Z	10^{21}
exa-	E	10^{18}
peta-	P	10^{15}
tera-	T	10^{12}
giga-	G	10^{9}
mega-	M	10^{6}
kilo-	k	10^{3}
hecto-	h	10^{2}
deca-	da	10^{1}
deci-	d	10^{-1}
centi-	c	10^{-2}
mili-	m	10^{-3}
micro-	μ	10^{-6}
nano-	n	10^{-9}
pico-	p	10^{-12}
femto-	f	10^{-15}
ato-	a	10^{-18}
zepto-	z	10^{-21}
yocto-	y	10^{-24}

El peso y la masa se relacionan mediante la expresión común

$$p = mg$$

donde p es el peso de un objeto, m es su masa y g es la aceleración debida a la gravedad.

Un análisis químico se basa siempre en la masa, de modo que los resultados no dependen del lugar. Se usa una balanza para comparar la masa del objeto frente a la de una o más masas patrón. Puesto que g afecta por igual a lo conocido y lo desconocido, la masa del objeto es idéntica a las masas patrón estándar frente a las que se compara.

La distinción entre masa y peso suele perderse en el uso cotidiano, y así, al proceso de comparar masas se lo denomina *pesada*. Además, los objetos de masa conocida y los resultados de llevar a cabo una pesada se denominan *pesos*. Sin embargo, debe tenerse siempre en mente que los datos analíticos se basan en la masa y no en el peso. Así pues, en este libro se usa la masa en vez del peso para describir la cantidad de sustancias u objetos. Por otra parte, a falta de un mejor término, se usa «pesar» para el acto de determinar la masa de un objeto. También, a menudo se dirá «pesos» para indicar las masas patrón estándar usadas al pesar un objeto.



Fotografía de Edwin *Buzz* Aldrin, que tomó Neil Armstrong en julio de 1969. En el visor del casco del traje de Aldrin se observa la imagen de Armstrong. Los trajes que usaron estos dos astronautas durante la misión del Apolo 11 a la Luna al parecer son muy pesados. Sin embargo, la masa de la Luna es apenas 1/81 de la terrestre, y la aceleración debida a la fuerza gravitacional lunar, tan solo 1/6 de la que hay en la Tierra, por lo que el peso de los trajes en la superficie lunar fue apenas 1/6 del que tenían en la Tierra. Sin embargo, la masa de los trajes es idéntica en ambos sitios.



4A.3. El mol

El **mol** (cuyo símbolo también es mol) es la unidad del SI para la cantidad de una especie química. Se relaciona siempre con una fórmula química y representa el número de Avogadro (6.022×10^{23}) de partículas que simboliza esa fórmula. La **masa molar** ($\mathcal{M}$) de una sustancia es la masa en gramos de 1 mol de la sustancia. La masa molar se calcula al sumar las masas atómicas de cada uno de los átomos de una fórmula química. Por ejemplo, la del formaldehído, CH_2O, es:

$$\mathcal{M}_{CH_2O} = \frac{1 \text{ mol C}}{\text{mol } CH_2O} \times \frac{12.0 \text{ g}}{\text{mol C}} + \frac{2 \text{ mol H}}{\text{mol } CH_2O} \times \frac{1.0 \text{ g}}{\text{mol H}} + \frac{1 \text{ mol O}}{\text{mol } CH_2O} \times \frac{16.0 \text{ g}}{\text{mol O}}$$

$$= 30.0 \text{ g/mol } CH_2O$$

y la de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, es:

$$\mathcal{M}_{C_6H_{12}O_6} = \frac{6 \text{ mol C}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6} \times \frac{12.0 \text{ g}}{\text{mol C}} + \frac{12 \text{ mol H}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6} \times \frac{1.0 \text{ g}}{\text{mol H}} + \frac{6 \text{ mol O}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6} \times \frac{16.0 \text{ g}}{\text{mol O}} = 180.0 \text{ g/mol } C_6H_{12}O_6$$

Así, 1 mol de formaldehído tiene una masa de 30 g y 1 mol de glucosa tiene una masa de 180 g.



Un **mol** de una especie química se define como 6.022×10^{23} átomos, moléculas, iones, electrones, pares iónicos o partículas subatómicas.



RECUADRO 4.1

Unidades de masa atómica y moles

Las masas de los elementos enumerados en la tabla del interior de la contraportada de este libro son *masas relativas* en términos de *unidad de masa atómica* (uma) o *dalton*. La unidad de masa atómica se basa en una escala relativa, cuya referencia es el isótopo ^{12}C del carbono, al cual se *asigna* una masa de exactamente 12 uma. Así, por definición la uma es 1/12 de la masa de un átomo de ^{12}C

(continúa)

▶ EJERCICIO: Demuestre que es correcta la interesante y útil relación que sigue: 1 mol de unidades de masa atómica $= 6.022 \times 10^{23}$ uma $= 1$ g.

neutro. La *masa molar* $\mathcal{M}$ del ^{12}C es entonces la masa en *gramos* de 6.022×10^{23} átomos del isótopo carbono 12, o sea, exactamente 12 g. De igual manera, la masa molar de cualquier otro elemento es la masa en gramos de 6.022×10^{23} átomos del elemento y es numéricamente igual a la masa atómica del elemento en unidades de masa atómica. Así la masa atómica del oxígeno natural es de 15.9994 uma, y su masa molar es de 15.9994 g.

▶ El número de moles n_X de una especie X con masa molar $\mathcal{M}_X$ viene dado por:

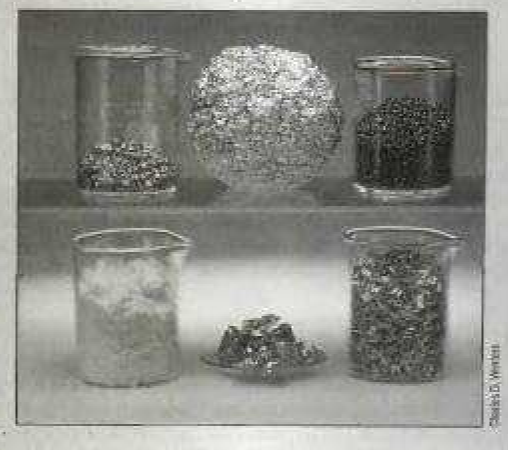
$$n_X = \frac{\text{masa}_X}{\mathcal{M}_X}$$

$$\text{cantidad de X} = n_X = \frac{\text{g X}}{\text{g X/mol X}} = \text{g X} \times \frac{\text{mol X}}{\text{g X}}$$

El número de milimoles viene dado por:

$$\text{cantidad de X} = n_X = \frac{\text{g X}}{\text{g X/mmol X}} = \text{g X} \times \frac{\text{mmol X}}{\text{g X}}$$

En la realización de cálculos de este tipo es necesario incluir las unidades como se hace en este capítulo. Es una práctica que puede revelar los errores en la estructuración de las ecuaciones.



Se muestra aproximadamente 1 mol de varios elementos. En la dirección de las manecillas del reloj, empezando por el extremo superior izquierdo, se muestran 64 g de esferas de cobre, 27 g de papel aluminio hecho pelota, 207 g de perdigones de plomo, 24 g de trozos de magnesio, 52 g de trozos de cromo y 32 g de polvo de azufre. Los vasos de precipitados de la fotografía tienen un volumen de 50 mL.

4A.4. El milimol

▶ 1 mmol $= 10^{-3}$ mol

En ocasiones resulta más conveniente efectuar cálculos con milimoles (mmol) que con moles; el milimol es 1/1000 de 1 mol. La masa en gramos de una milimol, la masa milimolar ($m\mathcal{M}$), es de igual manera 1/1000 de la masa molar.

4A.5. Cálculo de la cantidad de una sustancia en moles o milimoles

Los dos ejemplos siguientes muestran cómo se calcula el número de moles o milimoles de una especie a partir de su masa en gramos o de la masa de una especie relacionada químicamente.

Tutorial en el CD-ROM: Cálculo de cantidades en moles.

EJEMPLO 4.1

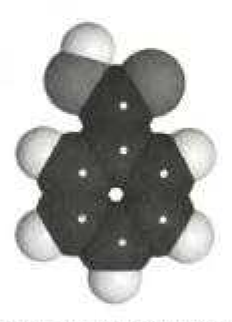
¿Cuántos moles y milimoles de ácido benzoico ($\mathcal{M} = 122.1$ g/mol) contienen 2.00 g de ácido puro?

Si se usa HBz para representar el ácido benzoico, se escribe que 1 mol de HBz tiene masa de 122.1 g. Así,

$$\text{cantidad de HBz} = n_{HBz} = 2.00\ \cancel{\text{g HBz}} \times \frac{1\ \text{mol HBz}}{122.1\ \cancel{\text{g HBz}}} \qquad (4.1)$$
$$= 0.0164\ \text{mol HBz}$$

Para obtener el número de milimoles se divide entre la masa milimolar (0.1221 g/mmol). Es decir,

$$\text{cantidad de HBz} = 2.00\ \cancel{\text{g HBz}} \times \frac{1\ \text{mmol HBz}}{0.1221\ \cancel{\text{g HBz}}} = 16.4\ \text{mmol HBz}$$



Modelo molecular del ácido benzoico, C_6H_5COOH. Se trata de un ácido ampliamente distribuido en la naturaleza, ante todo en las bayas. Es de uso común como conservador en alimentos, grasas y zumos de frutas; como mordiente en la coloración de telas, y como patrón en gravimetría y análisis ácido-base.

EJEMPLO 4.2

¿Cuántos gramos de Na^+ (22.99 g/mol) contienen 25 g de Na_2SO_4 (142 g/mol)?

La fórmula química indica que 1 mol de Na_2SO_4 contiene 2 mol de Na^+. Es decir,

$$\text{cantidad de } Na^+ = n_{Na^+} = \text{núm. } \cancel{\text{mol } Na_2SO_4} \times \frac{2\ \text{mol } Na^+}{\cancel{\text{mol } Na_2SO_4}}$$

A fin de obtener el número de moles de Na_2SO_4, se procede como en el Ejemplo 4.1:

$$\text{cantidad de } Na_2SO_4 = n_{Na_2SO_4} = 25.0\ \cancel{\text{g } Na_2SO_4} \times \frac{1\ \text{mol } Na_2SO_4}{142.0\ \cancel{\text{g } Na_2SO_4}}$$

Al combinar esta ecuación con la primera, se obtiene

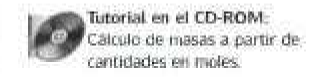
$$\text{cantidad de } Na^+ = n_{Na^+} = 25.0\ \cancel{\text{g } Na_2SO_4} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol } Na_2SO_4}}{142.0\ \cancel{\text{g } Na_2SO_4}} \times \frac{2\ \text{mol } Na^+}{\cancel{\text{mol } Na_2SO_4}}$$

Para obtener la masa de sodio en 25.0 g de Na_2SO_4, se multiplica el número de moles de Na^+ por la masa molar de Na^+, 22.99 g. O sea,

$$\text{masa } Na^+ = \text{núm. } \cancel{\text{mol } Na^+} \times \frac{22.99\ \text{g } Na^+}{\cancel{\text{mol } Na^+}}$$

Sustituyendo la ecuación previa se obtiene el número de gramos de Na^+:

$$\text{masa } Na^+ = 25.0\ \cancel{\text{g } Na_2SO_4} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol } Na_2SO_4}}{142.0\ \cancel{\text{g } Na_2SO_4}} \times \frac{2\ \cancel{\text{mol } Na^+}}{\cancel{\text{mol } Na_2SO_4}} \times \frac{22.99\ \text{g } Na^+}{\cancel{\text{mol } Na^+}}$$
$$= 8.10\ \text{g } Na^+$$



Tutorial en el CD-ROM: Cálculo de masas a partir de cantidades en moles.

RECUADRO 4.2

Método de identificación de factores para el Ejemplo 4.2

Algunos estudiantes y profesores encuentran más fácil escribir la solución de un problema de modo que las unidades del denominador de cada término sucesivo se eliminen con las del numerador del término anterior hasta que se obtengan las unidades de la respuesta. A esta técnica se la conoce como método de **identificación de factores** o **análisis dimensional**. Como caso ilustrativo, en el Ejemplo 4.2, las unidades de la respuesta son gramos de Na^+ y las unidades dadas son gramos de Na_2SO_4. Por lo tanto, se puede escribir

$$25.0\ \cancel{g\ Na_2SO_4} \times \frac{mol\ Na_2SO_4}{142.0\ \cancel{g\ Na_2SO_4}}$$

Primero se elimina el término mol Na_2SO_4

$$25.0\ \cancel{g\ Na_2SO_4} \times \frac{\cancel{mol\ Na_2SO_4}}{142.0\ \cancel{g\ Na_2SO_4}} \times \frac{2\ mol\ Na^+}{\cancel{mol\ Na_2SO_4}}$$

y luego, el término mol Na^+. En otras palabras,

$$25.0\ \cancel{g\ Na_2SO_4} \times \frac{\cancel{mol\ Na_2SO_4}}{142.0\ \cancel{g\ Na_2SO_4}} \times \frac{2\ \cancel{mol\ Na^+}}{\cancel{mol\ Na_2SO_4}} \times \frac{22.99\ g\ Na^+}{\cancel{mol\ Na^+}} = 8.10\ g\ Na^+$$

4B SOLUCIONES Y SUS CONCENTRACIONES

4B.1. Concentración de las disoluciones

Los químicos expresan de diversas maneras la concentración de especies en disolución. Las más importantes se describen en esta sección.

Concentración molar

La **concentración molar** c_X de una especie química X en disolución X es el número de moles de la especie contenida en 1 L de la disolución (*no 1 L del disolvente*). La unidad de concentración molar es la molaridad, M, que tiene las dimensiones de mol L^{-1}. La molaridad también expresa el número de milimoles de soluto por mililitro de disolución.

$$c_X = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{L de disolución}} = \frac{\text{milimoles de soluto}}{\text{mL de disolución}} \qquad (4.2)$$

EJEMPLO 4.3

Calcule la concentración molar de etanol en una solución acuosa que contiene 2.30 g de C_2H_5OH (46.07 g/mol) en 3.50 L de solución.

Debido a que la molaridad es el número de moles de soluto por litro de disolución, ambas cantidades son necesarias. El número de litros es 3.50, de modo que basta convertir el número de gramos de etanol en el número de moles correspondiente:

$$\text{cantidad de } C_2H_5OH = n_{C_2H_5OH} = 2.30\ \cancel{g\ C_2H_5OH} \times \frac{1\ mol\ C_2H_5OH}{46.07\ \cancel{g\ C_2H_5OH}}$$
$$= 0.04992\ mol\ C_2H_5OH$$

La concentración molar, $c_{C_2H_5OH}$, se obtiene al dividir entre el volumen. Así,

$$c_{C_2H_5OH} = \frac{2.30 \text{ g } C_2H_5OH \times \dfrac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46.07 \text{ g } C_2H_5OH}}{3.50 \text{ L}}$$
$$= 0.0143 \text{ mol } C_2H_5OH/L = 0.0143 \text{ M}$$

La **molaridad analítica** es el número total de moles de un soluto, sin importar su estado químico, en 1 L de disolución. Este concepto describe cómo preparar una disolución con una molaridad específica.

Molaridad analítica La **molaridad analítica** de un disolución es el número *total* de moles de un soluto en 1 L de la disolución (o el número total de milimoles en un mL). Dicho de otra manera, la molaridad analítica especifica una receta con la que se prepara la disolución. Por ejemplo, una disolución de ácido sulfúrico con concentración analítica 1.0 M se prepara al disolver 1.0 mol (98 g) de H_2SO_4 en agua y diluir hasta obtener 1.0 L.

La **molaridad de equilibrio** es la concentración molar de una especie particular en una disolución.

Molaridad de equilibrio La **molaridad de equilibrio** expresa la concentración molar de una especie particular en una disolución en equilibrio. Para expresar la molaridad de la especie, es necesario conocer el comportamiento del soluto en un disolvente. Por ejemplo, la molaridad del H_2SO_4 en una solución con concentración analítica de 1.0 M es 0.0 M, ya que el ácido sulfúrico se disocia por completo en una mezcla de iones H^+, HSO_4^- y SO_4^{2-}. En esencia, la solución no contiene moléculas de H_2SO_4 como tales. Las concentraciones de equilibrio y, por consiguiente, la molaridad de especie de estos tres iones es 1.01, 0.99 y 0.01 M, respectivamente.

Las concentraciones molares de equilibrio se simbolizan colocando entre corchetes la fórmula química de la especie, de modo que para la disolución de H_2SO_4 con concentración analítica de 1.0 M, se escribe

$$[H_2SO_4] = 0.00 \text{ M} \qquad [H^+] = 1.01 \text{ M}$$
$$[HSO_4^-] = 0.99 \text{ M} \qquad [SO_4^{2-}] = 0.01 \text{ M}$$

◄ Algunos químicos prefieren distinguir de otra manera entre especies y concentraciones analíticas. Usan la determinación **concentración molar** para la concentración de la especie y la expresión **concentración formal** (F) para la concentración analítica. Si se aplica este acuerdo al ejemplo, puede decirse que la concentración formal del H_2SO_4 es 1.0 F, y su concentración molar, 0.0 M.

◄ En este ejemplo, la *molaridad analítica* del H_2SO_4 está dada por $c_{H_2SO_4} = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$, ya que estas son las dos únicas especies en la disolución que contienen sulfato.

EJEMPLO 4.4

Calcule las concentraciones molares analítica y de equilibrio del soluto en una solución acuosa que contiene 285 mg de ácido tricloroacético, Cl_3CCOOH (163.4 g/mol), en 10 mL (el ácido se ioniza 73% en agua).

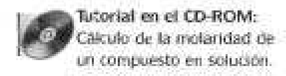
Como en el Ejemplo 4.3, se calcula el número de moles de CL_3-CCOOH, que se simboliza con HA, y se divide entre el volumen de la solución, 10 mL o 0.01000 L. Así,

$$\text{cantidad de HA} = n_{HA} = 285 \text{ mg HA} \times \frac{1 \text{ g HA}}{1000 \text{ mg HA}} \times \frac{1 \text{ mol HA}}{163.4 \text{ g HA}}$$
$$= 1.744 \times 10^{-3} \text{ mol HA}$$

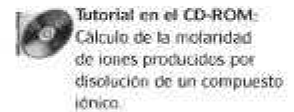
Así que la concentración molar analítica, c_{HA}, es

$$c_{HA} = \frac{1.744 \times 10^{-3} \text{ mol HA}}{10.0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.174 \frac{\text{mol HA}}{\text{L}} = 0.174 \text{ M}$$

(continúa)



Tutorial en el CD-ROM: Cálculo de la molaridad de un compuesto en solución.



Tutorial en el CD-ROM: Cálculo de la molaridad de iones producidos por disolución de un compuesto iónico.



Modelo molecular del ácido tricloroacético, Cl_3CCOOH. Su acidez se atribuye al efecto inductivo de los tres átomos de cloro enlazados en el extremo de la molécula opuesto al protón ácido. El grupo carboxilato pierde densidad electrónica, de modo que se estabiliza el anión tricloroacetato que se forma al disociarse el ácido. Este último se usa en la precipitación de proteínas y en preparados dermatológicos usados para eliminar tumoraciones indeseables de la piel.

En esta solución, 73% del HA se disocia en H^+ y A^-:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

Por tanto, la molaridad de HA es 27% de c_{HA}. En consecuencia:

$$[HA] = c_{HA} \times (100 - 73)/100 = 0.174 \times 0.27 = 0.174 \text{ mol/L}$$
$$= 0.047 \text{ M}$$

La molaridad de A^- es igual a 73% de la concentración analítica de HA. Es decir,

$$[A^-] = \frac{73 \text{ mol } A^-}{100 \text{ mol HA}} \times 0.174 \frac{\text{mol HA}}{\text{L}} = 0.127 \text{ M}$$

Puesto que por cada mol de A^- se forma 1 mol de H^+, también se puede escribir

$$[H^+] = [A^-] = 0.127 \text{ M}$$

EJEMPLO 4.5

Describa la preparación de 2.00 L de 0.108 M de $BaCl_2$ a partir de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (244.3 g/mol).

Para determinar el número de gramos de soluto que se disuelven y diluyen hasta 2.00 L, se observa que 1 mol del dihidrato produce 1 mol de $BaCl_2$. Por tanto, para preparar esta solución se necesita

$$2.00 \text{ L} \times \frac{0.108 \text{ mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O}{\text{L}} = 0.216 \text{ mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

Así pues, la masa de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ es

$$0.216 \text{ mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O \times \frac{244.3 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O}{\text{mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O} = 52.8 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

Se disuelven 52.8 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ en agua y se diluye hasta 2.00 L.

▶ El número de moles de la especie A en una solución de A viene dado por

número de moles de A $= n_A =$

$$c_A \times V_A = \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \text{L}$$

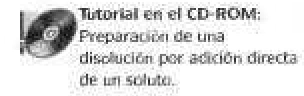
donde V_A es el volumen de la disolución en litros.

EJEMPLO 4.6

Describa la preparación de 500 mL de una solución de 0.0740 M de Cl^- a partir de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ sólido (244.3 g/mol).

$$\text{masa } BaCl_2 \cdot 2H_2O = \frac{0.0740 \text{ mol } Cl^-}{\text{L}} \times 0.500 \text{ L} \times \frac{1 \text{ mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O}{2 \text{ mol } Cl^-}$$
$$\times \frac{244.3 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O}{\text{mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O} = 4.52 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

Se disuelven 4.52 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ en agua y se diluye hasta 0.500 L, o sea, 500 mL.



Tutorial en el CD-ROM: Preparación de una disolución por adición directa de un soluto.

Concentración porcentual

Los químicos suelen expresar las concentraciones en porcentajes (partes por cien). No obstante, esta expresión puede causar ambigüedad, ya que la composición porcentual de una disolución puede expresarse de diversas maneras. Tres métodos comunes son:

$$\text{tanto por ciento en peso (p/p)} = \frac{\text{peso del soluto}}{\text{peso de la disolución}} \times 100\%$$

$$\text{tanto por ciento en volumen (v/v)} = \frac{\text{volumen del soluto}}{\text{volumen de la solución}} \times 100\%$$

$$\text{tanto por ciento en peso/volumen (p/v)} = \frac{\text{peso del soluto (g)}}{\text{volumen de la solución (mL)}} \times 100\%$$

◀ Una manera más apropiada de llamar al tanto por ciento en peso sería por ciento en masa y se abreviaría m/m. Sin embargo, el uso del término «por ciento en peso» es tan utilizado en las publicaciones de química que se aplicará en este libro.

Note que el denominador en cada una de estas fórmulas se refiere a la *disolución*, no al disolvente. Advierta también que las dos primeras expresiones no dependen de las unidades empleadas (por supuesto, a condición de que haya coherencia entre numerador y denominador). En la tercera fórmula, es necesario definir las unidades porque numerador y denominador tienen unidades distintas y no se cancelan. En las tres expresiones, sólo el tanto por ciento en peso tiene la virtud de ser independiente de la temperatura.

El tanto por ciento en peso se usa con frecuencia para expresar la concentración de reactivos acuosos comerciales. Por ejemplo, el ácido nítrico se vende en disolución a 70%, lo que significa que el reactivo contiene 70 g de HNO_3 por cada 100 g de disolución (Ejemplo 4.10).

El porcentaje volumen suele usarse para especificar la concentración de una disolución preparada al diluir un compuesto líquido puro con otro líquido. Por ejemplo, una solución acuosa de metanol al 5% *normalmente* describe una solución preparada al diluir 5.0 mL de metanol puro con agua hata obtener 100 mL.

El tanto por ciento en peso/volumen se suele utilizar para indicar la composición de disoluciones acuosas diluidas de reactivos sólidos. Por ejemplo, una disolución de nitrato de plata al 5% indica una solución preparada al disolver 5 g de nitrato de plata en agua suficiente para obtener 100 mL de disolución.

Para aclarar las expresiones, siempre se debe especificar el tipo de porcentaje utilizado para describir la composición. A falta de tal información, el usuario debe decidir en forma intuitiva cuál de las expresiones se usa. El posible error resultante de que tal decisión sea incorrecta es considerable. Por ejemplo, el hidróxido de sodio comercial al 50% (p/p) contiene 763 g del reactivo por litro, lo cual corresponde a hidróxido de sodio a 76.3% (p/v).

◀ Especifique siempre el tipo de porcentaje al describir la composición de esta forma en un informe.

Partes por millón y partes por billón

En el caso de disoluciones muy diluidas, una forma útil de expresar la concentración es en partes por millón (ppm):

$$c_{ppm} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de disolución}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

donde c_{ppm} es la concentración en partes por millón. Por supuesto, deben concordar las unidades de masa en el numerador y denominador. En el caso de soluciones incluso más diluidas, en la ecuación precedente se usarían 10^9 ppb en lugar de 10^6 ppm para dar los resultados en partes por billón (ppb). También se recurre a las *partes por trillón* (ppt), particularmente en oceanografía.

◀ Una regla útil en el cálculo de las partes por millón es recordar que para disoluciones acuosas diluidas con densidad aproximada de 1 g/mL, se tiene que 1 ppm = 1 mg/L. Es decir,

$$c_{ppm} = \frac{\text{masa de soluto (mg)}}{\text{volumen de disolución (L)}} \qquad [4.3]$$

$$c_{ppb} = \frac{\text{masa de soluto (mg)}}{\text{masa de disolución (L)}} \times 10^9 \text{ ppb} = 1.00\ \mu\text{g/L}$$

EJEMPLO 4.7

¿Cuál es la molaridad del K^+ en una solución que contiene 63.3 ppm de $K_3Fe(CN)_6$ (329.3 g/mol)?

Como la solución está muy diluida, es razonable suponer que tiene densidad de 1.00 g/mL. Así, según la Ecuación 4.2:

$$\frac{\text{n.° de moles de } K_3Fe(CN)_6}{L} = \frac{63.3 \text{ mg } K_3Fe(CN)_6}{L} \times \frac{1 \text{ g } K_3Fe(CN)_6}{1000 \text{ mg } K_3Fe(CN)_6} \times \frac{1 \text{ mol } K_3Fe(CN)_6}{329.3 \text{ g } K_3Fe(CN)_6}$$

$$= 1.922 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{L} = 1.922 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[K^+] = \frac{1.922 \times 10^{-4} \text{ mol } K_3Fe(CN)_6}{L} \times \frac{3 \text{ mol } K^+}{1 \text{ mol } K_3Fe(CN)_6}$$

$$= 5.77 \times 10^{-4} \frac{\text{mol } K^+}{L} = 5.77 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Relaciones volumétricas solución-diluyente

La composición de una solución diluida a veces se especifica en términos del volumen de una disolución más concentrada y el volumen de disolvente utilizado para diluirla. El volumen de la primera se separa del de la segunda mediante dos puntos. Así, una solución de HCl 1:4 contiene cuatro volúmenes de agua por cada uno de ácido clorhídrico concentrado. Este método de notación suele ser ambiguo, ya que la concentración de la solución original no siempre resulta evidente para el lector. Por añadidura, en algunas circunstancias 1:4 significa diluir un volumen con tres volúmenes. En virtud de todas estas incertidumbres, se debe evitar el uso de proporciones solución-diluyente.

Funciones p

► La función p más conocida es el pH, definido como el logaritmo negativo de $[H^+]$.

Los científicos suelen expresar la concentración de una especie en términos de su **función p** o **valor p**. Este valor es el logaritmo (base 10) negativo de la concentración molar de la especie. Así, para la especie X,

$$pX = -\log [X]$$

Como se muestra en los ejemplos siguientes, los valores p tienen la ventaja de permitir expresar con números positivos pequeños concentraciones que varían en 10 o más órdenes de magnitud.

EJEMPLO 4.8

Calcule el valor p de cada ion en una disolución que es 2.00×10^{-3} M en NaCl y 5.4×10^{-4} M en HCl.

$$pH = -\log [H^+] = -\log (5.4 \times 10^{-4}) = 3.27$$

Para obtener pNa, se escribe

$$pNa = -\log(2.00 \times 10^{-3}) = -\log 2.00 \times 10^{-3} = 2.699$$

La concentración total de Cl^- viene dada por la suma de las concentraciones de los dos solutos:

$$[Cl^-] = 2.00 \times 10^{-3}\,M + 5.4 \times 10^{-4}\,M$$
$$= 2.00 \times 10^{-3}\,M + 0.54 \times 10^{-3}\,M = 2.54 \times 10^{-3}\,M$$
$$pCl = -\log 2.54 \times 10^{-3} = 2.595$$



Modelo molecular del HCl. El cloruro de hidrógeno es un gas que consista de moléculas diatómicas heteronucleares. Este gas es muy soluble en agua; cuando se prepara una solución del gas, solo entonces las moléculas se disocian para formar ácido clorhídrico acuoso, que consta de iones H_3O^+ y Cl^-.

Note que en los Ejemplos 4.8 y 4.9 los resultados se redondean según las reglas enumeradas en el Capítulo 6.

EJEMPLO 4.9

Calcule la concentración molar de Ag^+ en una disolución que tiene un pAg de 6.372.

$$pAg = -\log[Ag^+] = 6.372$$
$$\log[Ag^+] = -6.372$$
$$[Ag^+] = 4.246 \times 10^{-7} \approx 4.25 \times 10^{-7}$$

4B.2. Densidad y densidad relativa de disoluciones

Densidad y densidad relativa son términos de uso frecuente en las publicaciones de química analítica. La **densidad** de una sustancia es su masa por unidad de volumen, mientras que su **densidad específica** es la relación de su masa con respecto a un volumen igual de agua a 4 °C. La densidad se expresa en kilogramos por litro o gramos por mililitro, en el sistema métrico decimal. La densidad relativa es adimensional, de modo que no se vincula con ningún sistema de unidades. Por ello, se utiliza mucho en la descripción de distintos artículos comerciales (Figura 4.1). Puesto que la densidad del agua es cercana a 1 g/mL, y como en este texto se usa el sistema métrico decimal, la densidad y la densidad relativa se usan de modo indistinto. En la Tabla 4.3 se muestra la densidad relativa de algunos ácidos y bases concentrados.

La densidad es la masa de una sustancia por unidad de volumen. En unidades del SI, se expresa en kilogramos por litro (kg/L) o gramos por mililitro (g/mL).

La densidad relativa es la relación de la masa de una sustancia con respecto a la masa de un volumen igual de agua.

EJEMPLO 4.10

Calcule la concentración molar del HNO_3 (63 g/mol) de una disolución que tiene una densidad relativa de 1.42 y es 70.5% (p/p) de HNO_3.

En primer término, se calculan los gramos de ácido por litro de disolución concentrada:

$$\frac{g\ HNO_3}{L\ de\ reactivo} = \frac{1.42\ kg\ de\ reactivo}{L\ de\ reactivo} \times \frac{10^3\ g\ de\ reactivo}{kg\ de\ reactivo} \times \frac{70.5\ g\ HNO_3}{100\ g\ de\ reactivo} = \frac{1001\ g\ HNO_3}{L\ de\ reactivo}$$

(continúa)

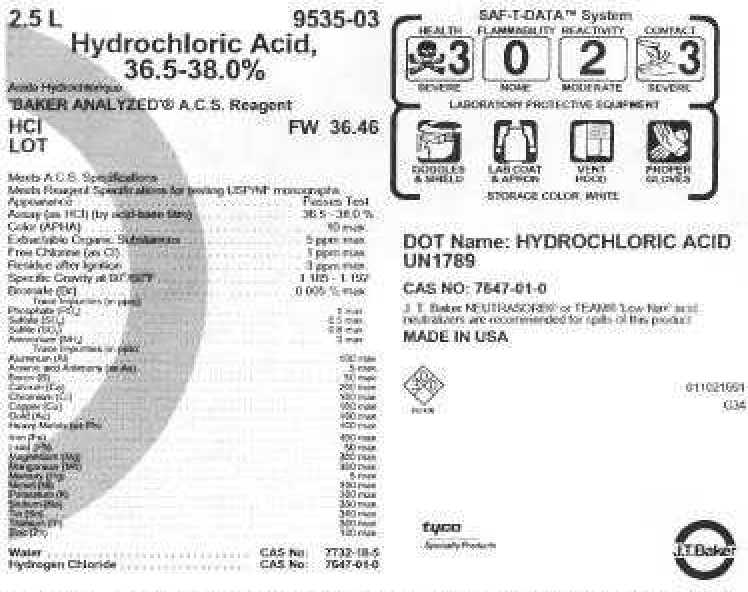


Figura 4.1. Etiqueta de un frasco de ácido clorhídrico grado reactivo. Note que en ella se indica la densidad relativa (*specific gravity*) del ácido en el intervalo de temperatura de 60 ° a 80 °F. *(Etiqueta proporcionada por Mallinckrodt Baker, Inc., Phillipsburg, NJ 08865)*

Entonces

$$c_{HNO_3} = \frac{1001\ g\ HNO_3}{L\ de\ reactivo} \times \frac{1\ mol\ HNO_3}{63.0\ g\ HNO_3} = \frac{15.9\ mol\ HNO_3}{L\ de\ reactivo} \approx 16\ M$$

► La Ecuación 4.4 se puede usar con L y mol/L o mL y mmol/L. Así:

$$L_{concd} \times \frac{mol_{concd}}{L_{concd}} = L_{dil} \times \frac{mol_{dil}}{L_{dil}}$$

$$mL_{concd} \times \frac{mmol_{concd}}{mL_{concd}} = mL_{dil} \times \frac{mmol_{dil}}{mL_{dil}}$$

La disolución del Ejemplo 4.11 se basa en la siguiente relación útil, que se usa innumerables veces:

$$V_{concd} \times c_{concd} = V_{dil} \times c_{dil} \qquad (4.4)$$

donde los dos términos de la izquierda son el volumen y concentración molar de una disolución concentrada, que se usa para preparar una disolución diluida cuyo volu-

TABLA 4.3

Densidades relativas de ácidos y bases concentrados comerciales

Reactivo	Concentración, % (p/p)	Densidad relativa
Ácido acético	99.7	1.05
Amoniaco	29.0	0.90
Ácido clorhídrico	37.2	1.19
Ácido fluorhídrico	49.5	1.15
Ácido nítrico	70.5	1.42
Ácido perclórico	71.0	1.67
Ácido fosfórico	86.0	1.71
Ácido sulfúrico	96.5	1.84

EJEMPLO 4.11

Describa la preparación de 100 mL de HCl 6.0 M a partir de una solución concentrada de HCl al 37% p/p (36.5 g/mol) con densidad relativa de 1.18.

Al igual que en el Ejemplo 4.10, primero se calcula la molaridad del reactivo concentrado. Luego, se determina el número de moles de ácido necesario para la disolución diluida. Por último, se divide el segundo resultado entre el primero para obtener el volumen de ácido concentrado que se requiere. Así, para obtener la molaridad del reactivo concentrado, se escribe

$$c_{HCl} = \frac{1.18 \times 10^3 \text{ g de reactivo}}{\text{L de reactivo}} \times \frac{32 \text{ g HCl}}{100 \text{ g de reactivo}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36.5 \text{ g HCl}} = 12.0 \text{ M}$$

El número de moles de HCl necesario viene dado por:

$$\text{moles de HCl} = 100 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{6.0 \text{ mol HCl}}{\text{L}} = 0.600 \text{ mol HCl}$$

Por último, para obtener el volumen de reactivo concentrado, se escribe

$$\text{volumen de reactivo concentrado} = 0.600 \text{ mol HCl} \times \frac{1 \text{ L de reactivo}}{12.0 \text{ mol HCl}} = 0.0500 \text{ L o } 50.0 \text{ mL}$$

Así se diluyen 50 mL de reactivo concentrado hasta obtener 600 mL.

men y concentración están dados por los términos correspondientes de la derecha. Esta ecuación se basa en el hecho de que el número de moles de soluto en la disolución diluida es igual al de moles en el reactivo concentrado. Advierta que los volúmenes pueden estar en mililitros o litros, siempre y cuando se usen las mismas unidades en ambas disoluciones.

4C ESTEQUIOMETRÍA QUÍMICA

La **estequiometría** se define como la relación cuantitativa entre especies químicas reactivas. En esta sección se presenta una breve panorámica de la estequiometría y sus aplicaciones en los cálculos químicos.



Tutorial en el CD-ROM: Preparación de una disolución mediante dilución de un patrón de concentración conocida.

4C.1. Fórmulas empíricas y moleculares

Una **fórmula empírica** contiene la proporción de números enteros de átomos más sencilla en un compuesto químico. En contraste, la **fórmula molecular** especifica el número de átomos de una molécula. Dos o más sustancias pueden tener la misma fórmula empírica, pero fórmulas moleculares distintas. Por ejemplo, CH_2O es la fórmula molecular y empírica del formaldehído, además de ser la fórmula empírica de diversas sustancias, como el ácido acético ($C_2H_4O_2$), gliceraldehído ($C_3H_6O_3$), glucosa ($C_6H_{12}O_6$) y más de otras 50 sustancias con seis o menos átomos de carbono. La fórmula empírica se obtiene de la composición porcentual de un compuesto. Por otra parte, la fórmula molecular precisa del conocimiento adicional de la masa molar de la especie.

La estequiometría de una reacción es la relación entre el número de moles de reactivos y productos, según una ecuación química ajustada.

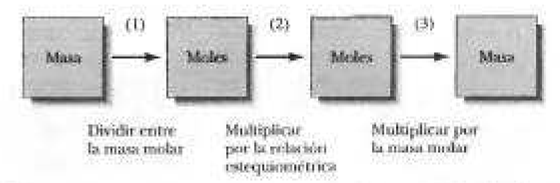


Figura 4.2. Diagrama de flujo para cálculos estequiométricos. (1) Cuando se tiene la masa de un reactivo o producto, primero se convierte al número de moles por medio de la masa molar. (2) La relación estequiométrica dada por la ecuación química de la reacción se usa luego para calcular el número de moles de otro reactivo que se combina con el primero o el número de moles del producto que se forma. (3) Por último, se calcula la masa del otro reactivo o producto a partir de su masa molar.

La **fórmula estructural** aporta más información. Por ejemplo, el etanol y el éter de dimetilo, químicamente distintos, comparten una misma fórmula molecular, C_2H_6O. Sin embargo, sus fórmulas estructurales respectivas, C_2H_5OH y CH_3OCH_3, revelan diferencias estructurales entre los compuestos que no son evidentes en su fórmula molecular común.



4C.2. Cálculos estequiométricos

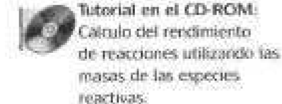
Una ecuación química ajustada indica las proporciones de combinación o estequiometría —en moles— de las sustancias reactivas y sus productos. Por consiguiente, la ecuación

$$2NaI(ac) + Pb(NO_3)_2(ac) \rightarrow PbI_2(s) + 2NaNO_3(ac)$$

► Es frecuente que el estado físico de las sustancias que aparecen en las ecuaciones se indique con *(g)*, *(l)*, *(s)* y *(ac)*, que se refieren al estado gaseoso, líquido, sólido y de solución acuosa, respectivamente.

indica que 2 moles de yoduro de sodio acuoso se combinan con 1 mol de nitrato de plomo acuoso para producir 1 mol de yoduro de plomo sólido y 2 moles de nitrato de sodio acuoso[1].

En el Ejemplo 4.12 se muestra cómo están relacionados el peso en gramos de los reactivos y productos en una reacción química. Como se ilustra en la Figura 4.2, un cálculo de este tipo es un proceso de tres pasos, así: (1) transformar la masa conocida en gramos de una sustancia en el número de moles correspondiente, (2) multiplicar por un factor que tenga en cuenta la estequiometría y (3) reconvertir los datos de moles en las unidades métricas que precisa la respuesta.


Tutorial en el CD-ROM: Cálculo del rendimiento de reacciones utilizando las masas de las especies reactivas.

EJEMPLO 4.12

(a) ¿Cuál es la masa de $AgNO_3$ (169.9 g/mol) necesaria para convertir 2.33 g de Na_2CO_3 (106 g/mol) en Ag_2CO_3? (b) ¿Qué cantidad de Ag_2CO_3 (275.7 g/mol) se forma?

(a) $Na_2CO_3(ac) + 2AgNO_3(ac) \rightarrow Ag_2CO_3(s) + 2NaNO_3(ac)$

Paso 1. moles de $Na_2CO_3 = n_{Na_2CO_3} = 2.33\ \text{g}\ \cancel{Na_2CO_3} \times \dfrac{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3}{106.0\ \text{g}\ \cancel{Na_2CO_3}}$

$= 0.02198\ \text{mol}\ Na_2CO_3$

[1] Aquí resulta ventajoso ilustrar la reacción con base en compuestos químicos. Si se desea centrar en las especies reactivas, es preferible la ecuación iónica neta:

$$2I^-(ac) + Pb^{2+}(ac) \rightarrow PbI_2(s)$$

Paso 2. La ecuación ajustada revela que

$$\text{moles de } AgNO_3 = n_{AgNO_3} = 0.02198 \text{ mol } \cancel{Na_2CO_3} \times \frac{2 \text{ mol } AgNO_3}{1 \text{ mol } \cancel{Na_2CO_3}}$$
$$= 0.04396 \text{ mol } AgNO_3$$

En este caso, el factor estequiométrico es (2 mol $AgNO_3$)/(1 mol Na_2CO_3).

Paso 3. $$\text{masa de } AgNO_3 = 0.04396 \text{ } \cancel{\text{mol } AgNO_3} \times \frac{169.9 \text{ g } AgNO_3}{\cancel{\text{mol } AgNO_3}}$$
$$= 7.47 \text{ g } AgNO_3$$

(b) moles de Ag_2CO_3 = moles de Na_2CO_3 = 0.02198 mol

$$\text{masa de } Ag_2CO_3 = 0.02198 \text{ } \cancel{\text{mol } Ag_2CO_3} \times \frac{275.7 \text{ g } Ag_2CO_3}{\cancel{\text{mol } Ag_2CO_3}}$$
$$= 6.06 \text{ g } Ag_2CO_3$$

EJEMPLO 4.13

¿Qué masa de Ag_2CO_3 (275.7 g/mol) se forma cuando se mezclan 25.0 mL de $AgNO_3$ 0.200 M con 50 mL de Na_2CO_3 0.0800 M?

La mezcla de estas dos disoluciones conduce a uno (y sólo uno) de tres posibles sucesos, así:

(a) Que quede un exceso de $AgNO_3$ cuando finalice la reacción.
(b) Que permanezca un exceso de Na_2CO_3 después de que se complete la reacción.
(c) O que no quede ningún remanente de ninguno de los dos reactivos (es decir, que el número de moles de Na_2CO_3 sea exactamente igual al doble del número de moles de $AgNO_3$).

Como primer paso, se debe establecer cuál de estas situaciones es aplicable mediante el cálculo de las cantidades de reactivos (en unidades químicas) disponibles al comienzo.

Las cantidades iniciales son

$$\text{cantidad de } AgNO_3 = n_{AgNO_3} = 25.0 \text{ } \cancel{\text{mL } AgNO_3} \times \frac{1 \text{ } \cancel{\text{L } AgNO_3}}{1000 \text{ } \cancel{\text{mL } AgNO_3}}$$
$$\times \frac{0.200 \text{ mol } AgNO_3}{\cancel{\text{L } AgNO_3}} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol } AgNO_3$$

$$\text{moles de } Na_2CO_3 = n_{Na_2CO_3} = 50.0 \text{ } \cancel{\text{mL } Na_2CO_3} \times \frac{1 \text{ } \cancel{\text{L } Na_2CO_3}}{1000 \text{ } \cancel{\text{mL } Na_2CO_3}}$$
$$\times \frac{0.0800 \text{ mol } Na_2CO_3}{\cancel{\text{L } Na_2CO_3}} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3$$

Cada ion CO_3^{2-} reacciona con dos iones Ag^+, por lo que se necesitan $2 \times 4.00 \times 10^{-3} = 8.00 \times 10^{-3}$ mol de $AgNO_3$ para que reaccionen con el Na_2CO_3. Puesto que no es suficiente la cantidad de $AgNO_3$, prevalece la situación *b* y la cantidad producida de Ag_2CO_3 está limitada por la de $AgNO_3$ disponible. Así,

$$\text{masa de } Ag_2CO_3 = 5.00 \times 10^{-3} \text{ } \cancel{\text{mol } AgNO_3} \times \frac{1 \text{ } \cancel{\text{mol } Ag_2CO_3}}{2 \text{ } \cancel{\text{mol } AgNO_3}} \times \frac{275.7 \text{ g } Ag_2CO_3}{\cancel{\text{mol } Ag_2CO_3}}$$
$$= 0.689 \text{ g } Ag_2CO_3$$



Simulación en el CD-ROM: Control de la masa de producto en una reacción química según las cantidades de las especies reactivas presentes.

EJEMPLO 4.14

¿Cuál es la concentración molar de Na_2CO_3 en la disolución producida cuando se mezclan 25 mL de $AgNO_3$ 0.200 M con 50 mL de Na_2CO_3 0.0800 M?

En el ejemplo previo se ve que la formación de 5.00×10^{-3} mol de $AgNO_3$ requiere 2.50×10^{-3} mol de Na_2CO_3. El número de moles de Na_2CO_3 sin reaccionar viene dado por

$$n_{Na_2CO_3} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3 - 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol } AgNO_3 \times \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{2 \text{ mol } AgNO_3} = 1.50 \times 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3$$

Por definición, la molaridad es el número de moles de Na_2CO_3 por litro. Por consiguiente,

$$c_{Na_2CO_3} = \frac{1.50 \times 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3}{(50.0 + 25.0) \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.0200 \text{ M } Na_2CO_3$$

En este capítulo se revisaron muchos de los conceptos químicos básicos y utilidades y necesarias para el estudio efectivo de la química analítica. En los capítulos restantes del libro, el estudiante utilizará estas bases firmes para explorar los métodos del análisis químico.

TAREA EN INTERNET

WWWWWWWWW

El capítulo se inicia con la fotografía de una esfera de silicio casi perfecta, que se usa actualmente para determinar el número de Avogadro. Use su navegador de Internet para conectarse con la página **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, seleccione Web Works. Localice la sección correspondiente al Capítulo 4 y haga clic en el vínculo del Australian National Measurement Laboratory. Lea el artículo acerca del número de Avogadro y el kilogramo de silicio. ¿Qué factores limitan la exactitud en la determinación de este número? ¿Cuáles son las incertidumbres actuale y definitiva en la medición de la masa molar del silicio, el número de átomos por celda unitaria, la masa, el volumen y los parámetros reticulares del silicio?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

4.1. Defina:
   *(a) milimol.
   (b) masa molar.
   *(c) masa milimolar.
   (d) partes por millón.

4.2. ¿Cuál es la diferencia entre la molaridad de especie y la molaridad analítica?

*4.3. Dé dos ejemplos de unidades derivadas de las unidades básicas del SI.

4.4. Simplifique las cantidades siguientes mediante una unidad con el prefijo apropiado:
   *(a) 3.2×10^{5} Hz.
   (b) 4.56×10^{-8} g.
   *(c) 8.43×10^{5} μmol.
   (d) 6.5×10^{6} s.
   *(e) 8.96×10^{4} nm.
   (f) 72 000 g.

*4.5. ¿Cuántos iones Na^+ contienen 5.43 g de Na_3PO_4?

4.6. ¿Cuántos iones K^+ contienen 6.76 mol de K_3PO_4?

*4.7. Calcule el número de moles de la especie indicada en
(a) 4.96 g de B_2O_3.
(b) 333 mg de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.
(c) 8.75 g de Mn_3O_4.
(d) 167.2 mg de CaC_2O_4.

4.8. Calcule el número de milimoles de la especie indicada en
(a) 57 mg de P_2O_5.
(b) 12.92 g de CO_2.
(c) 40.0 g de $NaHCO_3$.
(d) 850 mg de $MgNH_4PO_4$.

*4.9. Calcule el número de milimoles de soluto en
(a) 2.00 L de 3.25×10^{-3} M $KMnO_4$.
(b) 750 mL de 0.0555 M KSCN.
(c) 250 mL de una solución que contienen 5.41 ppm de $CuSO_4$.
(d) 3.50 L de 0.333 M KCl.

4.10. Calcule el número de milimoles de soluto en
(a) 175 mL de 0.320 M $HClO_4$.
(b) 15.0 L de 8.05×10^{-3} M K_2CrO_4.
(c) 5.00 L de una solución acuosa que contiene 6.75 ppm de $AgNO_3$.
(d) 851 mL de 0.0200 M KOH.

*4.11. ¿Cuál es la masa en miligramos de
(a) 0.777 mol de HNO_3?
(b) 500 mmol de MgO?
(c) 22.5 mol de NH_4NO_3?
(d) 4.32 mol de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (548.23 g/mol)?

4.12. ¿Cuál es la masa en gramos de
(a) 7.1 mol de KBr?
(b) 20.1 mmol de PbO?
(c) 3.76 mol de $MgSO_4$?
(d) 9.6 mmol de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$?

*4.13. ¿Cuál es la masa en miligramos de soluto en
*(a) 26.0 mL de sacarosa 0.25 M (342 g/mol)?
*(b) 2.92 L de 4.76×10^{-3} M H_2O_2?
(c) 656 mL de una solución que contiene 4.96 ppm de $Pb(NO_3)_2$?
(d) 6.75 mL de 0.0619 M KNO_3?

4.14. ¿Cuál es la masa en gramos de soluto en
*(a) 450 mL de 0.164 M H_2O_2?
*(b) 27 mL de ácido benzoico 8.75×10^{-4} M (122 g/mol)?
(c) 3.50 L de una solución que contiene 21.7 ppm de $SnCl_2$?
(d) 21.7 mL de 0.0125 M $KBrO_3$?

4.15. Calcule el valor p de cada uno de los iones indicados en los párrafos siguientes:
*(a) Na^+, Cl^- y OH^- en una solución de NaCl 0.0335 M y NaOH 0.0503 M.
(b) Ba^{2+}, Mn^{2+} y Cl^- en una solución de $BaCl_2$ 7.65×10^{-3} M y $MnCl_2$ 1.54 M.
*(c) H^+, Cl^- y Zn^{2+} en una solución que es 0.600 M en HCl y 0.101 M en $ZnCl_2$.
(d) Cu^{2+}, Zn^{2+} y NO_3^- en una solución que es 4.78×10^{-2} M en $Cu(NO_3)_2$ y 0.104 M en $Zn(NO_3)_2$.
*(e) K^+, OH^- y $Fe(CN)_6^{4-}$ en solución que es 2.62×10^{-7} M en $K_4Fe(CN)_6$ y 4.12×10^{-7} M en KOH.
(f) H^+, Ba^{2+} y ClO_4^- en una solución que es 3.35×10^{-4} M en $Ba(ClO_4)_2$ y 6.75×10^{-4} M en $HClO_4$.

4.16. Calcule la concentración molar del ion H_3O^+ de una disolución que tiene un pH de
*(a) 4.76. *(c) 0.52. *(e) 7.32. *(g) −0.31.
(b) 4.58. (d) 13.62. (f) 5.76. (h) −0.52.

4.17. Calcule las funciones p de cada ion en una solución que es
*(a) 0.0200 M en NaBr.
(b) 0.0100 M en $BaBr_2$.
*(c) 3.5×10^{-3} M en $Ba(OH)_2$.
(d) 0.040 M en HCl y 0.020 M en NaCl.
*(e) 6.7×10^{-3} M en $CaCl_2$ y 7.6×10^{-3} M en $BaCl_2$.
*(f) 4.8×10^{-8} M en $Zn(NO_3)_2$ y 5.6×10^{-7} M $Cd(NO_3)_2$.

4.18. Convierta las funciones p siguientes en concentraciones molares:
*(a) pH = 9.67. *(e) pLi = −0.221.
(b) pOH = 0.135. (f) pNO_3 = 7.77.
*(c) pBr = 0.034. *(g) pMn = 0.0025.
(d) pCa = 12.35. (h) pCl = 1.020.

*4.19. El agua de mar contiene una concentración media de 1.08×10^3 ppm de Na^+ y 270 ppm de SO_4^{2-}. Calcule
(a) las concentraciones molares de Na^+ y SO_4^{2-} tomando la densidad promedio del agua de mar es 1.02 g/mL.
(b) el pNa y pSO_4 del agua de mar.

4.20. En aproximación, el suero sanguíneo humano contiene 18 mg de K^+ y 365 mg de Cl^- por cada 100 mL. Calcule
(a) la concentración molar de cada una de estas especies; utilice 1.00 g/mL como densidad del suero.
(b) el pK y pCl del suero humano.

*4.21. Se prepara una solución mediante la disolución de 5.76 g de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (277.85 g/mol) en agua suficiente para obtener 2 L. Calcule
(a) la concentración molar analítica de $KCl \cdot MgCl_2$ en esta solución.
(b) la concentración molar de Mg^{2+}.
(c) la concentración molar de Cl^-.
(d) el porcentaje peso/volumen de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

(e) las milimoles de Cl^- en 25.0 mL de esta solución.
(f) las partes por millón de K^+.
(g) el pMg de la solución.
(h) el pCl de la solución.

4.22. Se prepara una solución disolviendo 1210 mg de $K_3Fe(CN)_6$ (329.2 g/mol) en agua suficiente para obtener 775 mL. Calcule
(a) la concentración molar analítica de $K_3Fe(CN)_6$.
(b) la concentración molar de K^+.
(c) la concentración molar de $Fe(CN)_6^{3-}$.
(d) el porcentaje peso/volumen de $K_3Fe(CN)_6$.
(e) las milimoles de K^+ en 50.0 mL de esta disolución.
(f) las partes por millón de $Fe(CN)_6^{3-}$.
(g) el pK de la solución.
(h) el $pFe(CN)_6$ de la solución.

***4.23.** Una solución al 6.42% (p/p) de $Fe(NO_3)_3$ (241.86 g/mol) tiene una densidad de 1.059 g/mL. Calcule
(a) la concentración molar analítica del $Fe(NO_3)_3$ en esta disolución.
(b) la concentración molar del NO_3^- en esta disolución.
(c) la masa en gramos del $Fe(NO_3)_3$ en cada litro de esta disolución.

4.24. Una disolución al 12.5% (p/p) de $NiCl_2$ (129.61 g/mol) tiene una densidad de 1.149 g/mL. Calcule
(a) la concentración molar del $NiCl_2$ en esta disolución.
(b) la concentración molar del Cl^- en la disolución.
(c) la masa en gramos del $NiCl_2$ contenida en cada litro de esta disolución.

***4.25.** Describa la preparación de
(a) 500 mL de etanol (C_2H_5OH, 46.1 g/mol) en solución acuosa al 4.75% (p/v).
(b) 500 g de una solución acuosa de etanol al 4.75% (p/p).
(c) 500 mL de una solución acuosa de etanol al 4.75% (v/v).

4.26. Describa la preparación de
(a) 2.50 L de solución acuosa de glicerol ($C_3H_8O_3$, 92.1 g/mol) al 21.0% (p/v).
(b) 2.50 kg de solución acuosa de glicerol al 21.0% (p/p).
(c) 2.50 L de solución acuosa de glicerol al 21.0% (v/v).

***4.27.** Describa la preparación de 750 mL de H_3PO_4 6.00 M a partir del reactivo comercial, que es H_3PO_4 (p/p) al 86% con densidad relativa de 1.71.

4.28. Describa la preparación de 900 mL de HNO_3 3.00 M a partir del reactivo comercial HNO_3 al 70.5% (p/p) con densidad relativa de 1.42.

***4.29.** Describa la preparación de
(a) 500 mL de $AgNO_3$ 0.0750 M a partir del reactivo sólido.
(b) 1.00 L de HCl 0.285 M, utilizando una disolución 6.00 M del reactivo.
(c) 400 mL de una disolución que es 0.0810 M en K^+, a partir de $K_4Fe(CN)_6$ sólido.
(d) 600 mL de solución acuosa de $BaCl_2$ al 3% (p/v) a partir de una disolución de $BaCl_2$ 0.400 M.
(e) 2.00 L de $HClO_4$ 0.120 M a partir del reactivo comercial, $HClO_4$ al 71.0% (p/p), densidad relativa 1.67.
(f) 9.00 L de una disolución que es 60 ppm en Na^+ a partir de Na_2SO_4 sólido.

4.30. Describa la preparación de
(a) 5.00 L de $KMnO_4$ 0.0500 M a partir del reactivo sólido.
(b) 4.00 L de $HClO_4$ 0.250 M a partir de una disolución 8.00 M del reactivo.
(c) 400 mL de una solución que es 0.0250 M en I^-, empezando con MgI_2.
(d) 200 mL de una solución acuosa de $CuSO_4$ al 1.00% (p/v), a partir de una disolución de $CuSO_4$ 0.365 M.
(e) 1.50 L de NaOH 0.215 M a partir del reactivo comercial concentrado, NaOH al 50% (p/p), con densidad relativa de 1.525.
(f) 1.50 L de una solución que es 12.0 ppm en K^+ a partir de $K_4Fe(CN)_6$.

***4.31.** ¿Cuál es la masa de $La(IO_3)_3$ (663.6 g/mol) sólido que se forma cuando se mezclan 50.0 mL de La^{3+} 0.250 M con 75.0 mL de IO_3^- 0.302 M?

4.32. ¿Qué cantidad de $PbCl_2$ sólido (278.10 g/mol) se forma cuando se mezclan 200 mL de Pb^{2+} 0.125 M con 400 mL de Cl^- 0.175 M?

***4.33.** Se disuelven exactamente 0.2220 g de Na_2CO_3 puro en 100 mL de HCl 0.0731 M.
(a) ¿Cuál es la masa en gramos de CO_2 producido en la reacción?
(b) ¿Cuál es la molaridad del reactivo excesivo (HCl o Na_2CO_3)?

4.34. Se mezclan 25.0 mL de una solución de Na_3PO_4 0.3757 M con 100.00 mL de $HgNO_3$ 0.5151 M.
(a) ¿Qué masa de Hg_3PO_4 sólido se forma?
(b) ¿Cuál es la molaridad de la especie que no reacciona (Na_3PO_4 o $HgNO_3$) al completarse la reacción?

***4.35.** Se tratan exactamente 75.00 mL de una solución de Na_2SO_3 0.3132 M con 150.0 mL de $HClO_4$ 0.4025 M y se llevan a ebullición para eliminar el SO_2 formado.
(a) ¿Cuál es la masa en gramos de SO_2 que se forma?

(b) ¿Cuál es la concentración del reactivo que queda sin reaccionar (Na_2SO_3 o $HClO_4$) al finalizar la reacción?

4.36. ¿Qué masa de $MgNH_4PO_4$ que se precipita cuando se tratan 200.00 mL de una solución de $MgCl_2$ al 1% (p/v) con 40.0 mL de Na_3PO_4 0.1753 M y un exceso de NH_4^+? ¿Cuál es la molaridad del reactivo en exceso (Na_3PO_4 o $MgCl_2$) después de terminar la precipitación?

***4.37.** ¿Qué volumen de $AgNO_3$ 0.01000 M se requeriría para precipitar todo el I^- en 200.0 mL de una solución que contenga 24.32 ppm de KI?

4.38. Se mezclan exactamente 750.0 mL de una disolución que contiene 480.4 ppm de $Ba(NO_3)_2$ con 200.0 mL de una disolución que es 0.03090 M en $Al_2(SO_4)_3$.

(a) ¿Cuál es la masa de $BaSO_4$ formada?

(b) ¿Cuál es la molaridad del reactivo que no reacciona [$Al_2(SO_4)_3$ o $Ba(NO_3)_2$]?

***4.39. Problema de alto grado de dificultad.** Según Kenny y colaboradores[2], el número de Avogadro N_A puede calcularse a partir de la ecuación siguiente con mediciones de una esfera de cristal de silicio ultrapuro.

$$N_A = \frac{n\mathcal{M}_{Si}(4/3)\pi r^3}{ma^3}$$

donde:

N_A = número de Avogadro

n = número de átomos por celda unitaria en retículo cristalino de silicio

$\mathcal{M}_{Si}$ = masa molar del silicio

r = radio de la esfera de silicio

m = masa de la esfera

a = parámetro del retículo cristalino =

$= d(220)\sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2}$

(a) Derive la ecuación del número de Avogadro.

(b) Calcule, basándose en los datos de Kenny y colaboradores, que se muestran en la tabla siguiente, la densidad del silicio y su incertidumbre. Podría posponer los cálculos de incertidumbre hasta que haya estudiado el Capítulo 6.

Variable	Valor	Incertidumbre
Radio de la esfera, m	0.046817226	0.000000015
Masa de la esfera, kg	1.001132893	0.000000075
Masa molar, kg	0.028085521	0.000000004
Espacio reticular $d(220)$, m	$192015.585 \times 10^{-15}$	0.010×10^{-15}
Átomos/celda unitaria	7.99999992	0.00000001

(c) Calcule el número de Avogadro y su incertidumbre.

(d) ¿Qué variables de la tabla ejercen un efecto más significativo en el valor que calculó y por qué?

(e) ¿Qué métodos experimentales se usaron para efectuar las mediciones que se muestran en la tabla?

(f) Comente las variables experimentales que podrían contribuir a la incertidumbre en cada medición.

(g) Recomiende formas en que podría mejorarse la determinación del número de Avogadro.

(h) Investigue el valor aceptado y su incertidumbre (del año 1998 o ulterior) del número de Avogadro en la página web de NIST, en la parte sobre constantes físicas fundamentales, y compárelo con sus valores calculados. ¿Cuál es el error en su valor del número de Avogadro? Utilice el buscador Google para localizar la página web de NIST.

(i) ¿Qué innovaciones tecnológicas de las últimas décadas han facilitado la disponibilidad de silicio ultrapuro?

[2] M. J. Kenny *et al.*, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **2001**, *50*, 587.

CAPÍTULO 5

Errores en los análisis químicos

Los errores a veces son desastrosos, como se ilustra con la fotografía adjunta de un famoso accidente ferroviario en la estación de Montparnasse, París. El 22 de octubre de 1895, un tren con origen en Granville, Francia, arrasó la plataforma y los muros de la estación porque fallaron los frenos. La máquina cayó 10 metros abajo, en la calle, y causó la muerte de una transeúnte. Por fortuna, nadie en el tren sufrió lesiones graves, aunque fue drástica la sacudida que se llevaron los pasajeros.

Los errores en los análisis químicos pocas veces son tan impresionantes, pero podrían tener efectos igualmente graves, como se describe en este capítulo. Entre otras aplicaciones, los resultados analíticos son de uso frecuente en el diagnóstico de enfermedades, evaluación de desechos peligrosos y contaminación, en la solución de crímenes importantes y en el control de calidad de productos industriales. Los errores en estos resultados pueden tener efectos sociales y personales graves. En este capítulo se consideran los diversos tipos de errores que pueden ocurrir en los análisis químicos y los métodos que se pueden usar para detectarlos.



© Roger Viollet/Getty Images

Las mediciones siempre van acompañadas de errores e incertidumbre. Sólo algunos de estos se deben a equivocaciones del experimentador. Lo más común es que los ***errores*** *se deriven de calibraciones o estandarizaciones deficientes, o de variaciones e incertidumbres aleatorias en los resultados. Las calibraciones, estandarizaciones y análisis frecuentes de muestras conocidas a veces se pueden utilizar para disminuir los errores, salvo los aleatorios y las incertidumbres. Sin embargo, en última instancia los errores de medición son parte inherente del mundo cuantificado en el que vivimos. Por todo esto, es imposible efectuar análisis químicos totalmente libres de errores o incertidumbres. Lo único que se puede esperar es minimizar los errores y estimar su tamaño con una exactitud aceptable*[1]*. En este capítulo y los dos siguientes, se explora la naturaleza de los errores experimentales y sus efectos en los resultados de los análisis químicos.*

El término **error** tiene dos significados diferentes entre sí. En primer lugar, error se refiere como la diferencia entre un valor medido y el valor «verdadero» o «conocido». En segundo lugar, el error suele denotar la incertidumbre estimada en una medición o experimento.

El efecto de los errores en los datos analíticos se ilustra en la Figura 5.1, que muestra los resultados para la determinación cuantitativa de hierro. Se analizaron de manera idéntica seis porciones iguales de una solución acuosa con una concentración «conocida»[2] *de 20.00 ppm de hierro(III). Note que los resultados variaron*

[1] Desafortunadamente, en muchas ocasiones estas definiciones no se entienden. Por ejemplo, cuando el abogado defensor en un célebre caso de homicidio preguntó cuál era la tasa de error de un análisis de sangre, el asistente del fiscal respondió que sus laboratorios de análisis no tenían porcentaje de error, ya que «no habían cometido error alguno» (*San Francisco Chronicle*, 29 de junio de 1994, p. 4).

[2] Aunque es imposible «conocer» con exactitud las concentraciones reales, en muchas situaciones se tiene certeza considerable de su valor, por ejemplo, cuando se obtienen a partir de un estándar o patrón de referencia de alta calidad.

El símbolo **ppm** significa partes por millón, es decir, 20.00 partes de hierro(III) por millón de partes de disolución.

▶ Las incertidumbres de medición causan variaciones en los resultados duplicados.

desde 19.4 ppm hasta 20.3 ppm de hierro. El valor promedio, o **media**, $\bar{x}$, *de los datos, es 19.78 ppm, que se redondea a 19.8 ppm (véase el redondeo de números y el acuerdo sobre cifras significativas en la Sección 6D.1).*

Cada medición se ve afectada por numerosas incertidumbres, que se combinan para producir una dispersión de resultados como en la Figura 5.1. Puesto que resulta imposible eliminar por completo las incertidumbres de medición, los datos de mediciones sólo dan una estimación del valor «verdadero». Sin embargo, a menudo es posible evaluar la magnitud probable de error en una medición. Así, es posible definir límites dentro de los cuales se ubica el valor verdadero de una cantidad media con un determinado nivel de probabilidad.

Aunque a veces resulta difícil estimar la fiabilidad de los datos experimentales, es importante realizar esta operación siempre que se obtengan resultados en el laboratorio, ya que carecen de valor los datos de calidad desconocida. Por otra parte, resultados que al parecer son particularmente imprecisos podrían ser de valor considerable si se conocen los límites de incertidumbre.

Desafortunadamente, no existe ningún método sencillo y de aplicación universal para determinar la fiabilidad absoluta de los datos. Con frecuencia, estimar la calidad de los resultados experimentales requiere tanto esfuerzo como obtener los datos. La fiabilidad se evalúa de varias maneras. Es factible realizar experimentos diseñados para revelar la presencia de errores. Se analizan patrones de composición conocida y los resultados se comparan. Pasar unos minutos en la biblioteca consultando publicaciones de química podría ser muy útil. La calibración de equipos por lo regular incrementa la calidad de los datos. Por último, es posible aplicar pruebas estadísticas a los datos. Debido a que ninguna de estas opciones es perfecta, en última instancia se deben hacer juicios en cuanto a la exactitud probable de los resultados. Esos juicios tienden a volverse más severos y menos optimistas conforme se acumula experiencia. La garantía de calidad de los métodos analíticos y la forma de validar y presentar los resultados son tema de análisis en la Sección 8D.3.

Una de las primeras preguntas por contestar antes de iniciar un análisis es: «¿Cuál es el error máximo que como experimentador puedo tolerar en el resultado?» *La respuesta a menudo determina el método elegido y el tiempo necesario para realizar el análisis. Por ejemplo, los experimentos para determinar si la concentración de mercurio en una muestra de agua de río excede un cierto valor son menos escrupulosos que los ideados para determinar con exactitud la concentración específica. Aumentar diez veces la exactitud de una determinación podría requerir horas, días o incluso semanas de trabajo adicional.* No se debería perder tiempo en la generación de datos con mayor fiabilidad de la necesaria para la tarea en cuestión.

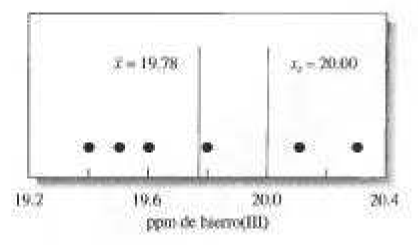


Figura 5.1. Resultados de seis determinaciones de hierro repetidas en muestras acuosas de una disolución patrón que contenía 20.00 ppm de hierro(III).

5A ALGUNOS TÉRMINOS IMPORTANTES

Debido a que un análisis no aporta información sobre la variabilidad de los resultados, los químicos someten varias porciones (de dos a cinco) **(duplicados o réplicas)** de una muestra a un procedimiento analítico completo. Cada uno de los resultados de un conjunto de medidas tiende a ser distinto a los demás (Figura 5.1), así que por lo general se considera a la «mejor» estimación como el valor central del conjunto. Son dos las maneras de justificar el esfuerzo adicional requerido para analizar varias muestras. En primer término, el valor central del conjunto debe ser más fiable que cualquiera de los resultados. Normalmente, se usa la media o la mediana como valor central de un conjunto de mediciones duplicadas. En segundo lugar, el análisis de la variación de los datos permite estimar la incertidumbre relacionada con el resultado central.

Los **duplicados o réplicas** son muestras de aproximadamente el mismo tamaño y que son sometidas exactamente de la misma manera a un análisis.

La **media** de dos o más mediciones es su valor promedio.

5A.1. Media y mediana

La medida de tendencia central más utilizada es la **media**, $\bar{x}$. Ésta se conoce también como **media aritmética**, o **promedio**, y se obtiene al dividir la suma de las medidas duplicadas entre el número de medidas del conjunto:

◄ El símbolo Σx_i significa sumar todos los valores x_i de las réplicas o duplicados.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N} \tag{5.1}$$

donde x_i representa cada uno de los valores de x que componen el conjunto de N medidas de las réplicas.

La **mediana** es el resultado medio cuando los datos se escriben en orden creciente o decreciente. Hay números de resultados iguales mayores o menores que la mediana. Para un número de resultados impar, la mediana se evalúa de manera directa. Si es par, se usa la media del par central (Ejemplo 5.1).

En casos ideales, la media y la mediana son idénticas, pero difieren cuando el número de medidas del conjunto es pequeño, como en el Ejemplo 5.1.

La **mediana** es el valor medio de un conjunto de datos dispuestos en orden numérico. La mediana ofrece ventajas cuando un conjunto de datos incluye un **valor atípico**, es decir, un resultado que difiere significativamente de los demás que constituyen el conjunto. Un valor atípico puede tener efecto significativo en la media del conjunto, pero no en la mediana.

EJEMPLO 5.1

Calcule la media y la mediana de los datos que se muestran en la Figura 5.1.

$$\text{media} = \bar{x} = \frac{19.4 + 19.5 + 19.6 + 19.8 + 20.1 + 20.3}{6}$$

$$= 19.78 \approx 19.8 \text{ ppm Fe}$$

El conjunto tiene un número par de medidas, de modo que la mediana es el promedio del par central:

$$\text{mediana} = \frac{19.6 + 19.8}{2} = 19.7 \text{ ppm Fe}$$

5A.2. Precisión

El término **precisión** indica la reproducibilidad de las medidas; en otras palabras, la cercanía entre resultados obtenidos *exactamente de la misma manera*. En general,

Precisión es la cercanía de los resultados con otros obtenidos exactamente de la misma manera.

la precisión de una medida se determina con facilidad, simplemente al repetir la medida en muestras duplicadas.

Son tres los términos de uso generalizado para describir la precisión de un conjunto de datos duplicados: **desviación estándar**, **varianza** y **coeficiente de variación**. Los tres son funciones que informan sobre cuánto difiere de la media un resultado x_i, lo que se llama **desviación de la media**, d_i.

► Note que las desviaciones de la media se calculan sin considerar el signo.

$$d_i = |x_i - \bar{x}| \tag{5.2}$$

La relación entre la desviación de la media y los tres términos de precisión se estudia en la Sección 6B.

5A.3. Exactitud

La **exactitud** indica la cercanía de la medida al valor verdadero o aceptado.

La **exactitud** indica la cercanía de la medida al valor aceptado o verdadero y se expresa mediante el error. La Figura 5.2 muestra la diferencia entre exactitud y precisión. Observe que la primera mide la concordancia entre un resultado y el valor aceptado. Por otra parte, la *precisión* describe la concordancia entre varios resultados obtenidos de la misma manera. Es posible determinarla midiendo muestras duplicadas. Con frecuencia es más difícil determinar la exactitud, ya que por lo general se desconoce el valor verdadero. En su lugar, se debe usar un valor aceptado. La exactitud se expresa en términos del error absoluto o relativo.

► Aquí el significado del término «absoluto» difiere del que tiene en matemáticas. Un valor absoluto en matemáticas indica la magnitud de un número *sin considerar su signo*. Aquí se entiende el error absoluto como la diferencia entre un *resultado experimental y un valor absoluto, incluido su signo*.

Error absoluto

El **error absoluto** E en la medida de una cantidad x viene dado por la ecuación:

$$E = x_i - x_t \tag{5.3}$$

El **error absoluto** de una medida es la diferencia entre el valor medido y el verdadero. El signo del error absoluto indica si el valor en cuestión es alto o bajo. Dicho signo es negativo cuando el resultado de la medida es bajo, y positivo si dicho resultado es alto.

donde x_t es el valor verdadero o aceptado de la cantidad. En los datos de la Figura 5.1, el error absoluto del resultado inmediatamente a la izquierda del valor verdadero de 20.00 ppm es −0.2 ppm Fe; el resultado 20.10 ppm tiene un error de

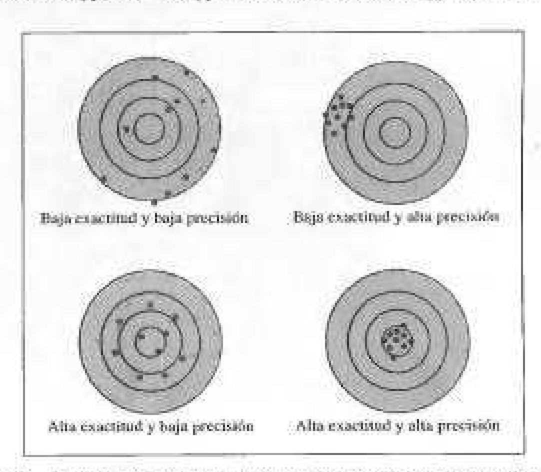


Figura 5.2. Ilustración de la exactitud y precisión por medio del ejemplo de los dardos en una diana. Advierta que es posible tener resultados muy precisos (arriba a la derecha) con una media con una gran inexactitud, y una media exacta (abajo a la izquierda) con datos imprecisos.

$+0.1$ ppm Fe. Advierta que se conserva el signo al expresar el error absoluto. En el primer caso, el signo negativo indica que el resultado experimental es menor que el valor aceptado, mientras que en el segundo el signo positivo muestra que el resultado experimental es mayor que dicho valor.

Error relativo

Es frecuente que el **error relativo** E_r sea una cantidad más útil que el error absoluto. El error relativo en porcentaje viene dado por la expresión:

$$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times 100\% \qquad [5.4]$$

◀ El **error relativo** de una medida equivale al error absoluto dividido entre el valor verdadero. El error relativo se puede expresar en porcentaje, partes por mil o partes por millón, según la magnitud del resultado.

El error relativo también se expresa en partes por mil (ppm). Por ejemplo, el error relativo de la media de los datos en la Figura 5.1 es:

$$E_r = \frac{19.8 - 20.0}{20.0} \times 100\% = -1\%, \text{ o } -10 \text{ ppmil}$$

5A.4. Tipos de errores en datos experimentales

La precisión de una medida se determina se con facilidad si se comparan los datos de experimentos duplicados. Por desgracia, no es fácil obtener una estimación de la exactitud. Para determinarla, se debe conocer el valor verdadero, que generalmente es lo que se busca en el análisis.

Los resultados pueden ser precisos sin ser exactos, y viceversa. El riesgo de suponer que los resultados precisos también son exactos se ilustra en la Figura 5.3, en la que se resumen los resultados de la determinación de nitrógeno en dos compuestos puros. Los puntos muestran los errores absolutos de resultados duplicados que obtuvieron cuatro analistas. Observe que el analista 1 tuvo relativamente alta preci-

clorhidrato de bencilisotiourea

ácido nicótico

Las células vivas contienen pequeñas cantidades de una vitamina, el ácido nicotínico, también llamado niacina, que es esencial en la nutrición de los mamíferos. Se usa en la prevención y tratamiento de la pelagra.

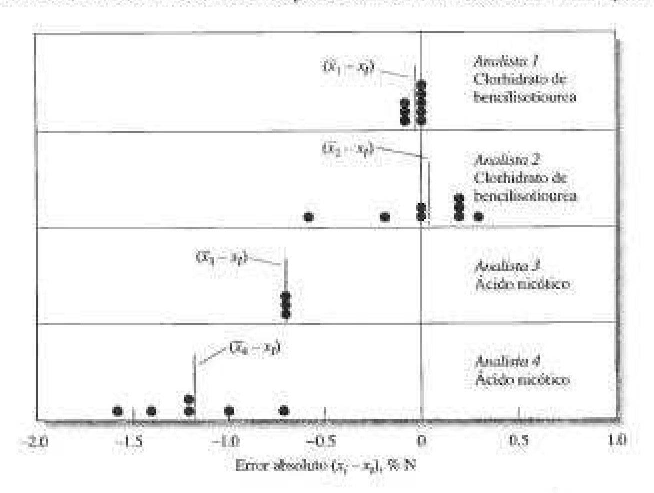


Figura 5.3. Error absoluto en la microdeterminación Kjeldahl de nitrógeno. Cada punto representa el error absoluto relacionado con una sola determinación. Cada línea vertical $(\bar{x}_i - x_t)$ es la desviación promedio absoluta del conjunto respecto del valor verdadero. (Datos tomados con autorización de C.O. Willits y C.L. Ogg, *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **1949**, *32*, 561.)

sión y exactitud. El analista 2 obtuvo mala precisión y buena exactitud. Los resultados del analista 3 son sorprendentemente comunes. La precisión es excelente, pero hay un error significativo en el promedio numérico de los datos. La precisión y exactitud son deficientes en los resultados del analista 4.

Los **errores aleatorios**, o indeterminados, afectan la precisión de las mediciones.

Las Figuras 5.1 y 5.3 hacen suponer que los análisis químicos se ven afectados al menos por dos tipos de errores. Uno, llamado **error aleatorio** (o **indeterminado**), hace que los datos se dispersen más o menos de forma simétrica con respecto a un valor medio. Refiérase de nuevo a la Figura 5.3 y advierta que la dispersión de los datos, y, por tanto, el error aleatorio de los analistas 1 y 3, es significativamente menor que en el caso de los analistas 2 y 4. Así que en general la precisión de una medida refleja el error aleatorio. Los errores aleatorios se estudian con detalle en el Capítulo 6.

Los **errores sistemáticos**, o determinados, afectan la exactitud de los resultados.

Un segundo tipo de error, llamado **error sistemático** (o **determinado**), hace que la media de un conjunto de datos difiera del valor aceptado. Como ejemplo, la media de los resultados de la Figura 5.1 tiene un error sistemático de casi −0.2 ppm de Fe. Los resultados de los analistas 1 y 2 en la Figura 5.3 presentan poco error sistemático, pero los datos de los analistas 3 y 4 muestran errores sistemáticos cercanos a −0.7% y −1.2% de nitrógeno. En términos generales, la presencia de un error sistemático en una serie de medidas duplicadas hace que todos los resultados sean muy altos o demasiado bajos. Un ejemplo de error sistemático es la pérdida inadvertida de un analito volátil durante el calentamiento de una muestra.

Un tercer tipo de error es el conocido como **error bruto**. Éste es diferente de los errores indeterminado y determinado. Por lo general ocurre de manera ocasional, suele ser grande, y puede hacer que un resultado sea alto o bajo. Es común que un humano cometa este tipo de error. Por ejemplo, si se pierde una parte de un precipitado antes de pesarlo, los resultados analíticos son bajos. Tocar un pesa-sustancias con los dedos después de determinar su masa origina valores de masa alta de los sólidos que se pesan en él. Los errores brutos dan como resultado **valores atípicos**, que difieren mucho de los demás en un conjunto de datos de medidas duplicadas. No hay evidencia de un error bruto en las Figuras 5.1 y 5.3. Si uno de los resultados de la Figura 5.1 hubiera sido de 21.2 ppm Fe, se trataría de un valor atípico.

Un **valor atípico** es un resultado ocasional en medidas duplicadas que difiere bastante de los demás resultados.

Para determinar si un resultado es un valor atípico se pueden llevar a cabo varias pruebas estadísticas (Sección 7D).

5B ERRORES SISTEMÁTICOS

Los errores sistemáticos tienen un valor definido y una causa asignable, y son de la misma magnitud para medidas duplicadas que se efectúan de la misma manera. Este tipo de error lleva a **sesgo** en los resultados de una serie de medidas. Note que el sesgo afecta del mismo modo a todos los datos de un conjunto y que lleva un signo.

El **sesgo** es una medida del error sistemático relacionado con un análisis. Su signo es negativo si hace que los resultados sean bajos y es positivo en caso contrario.

5B.1. Fuentes de errores sistemáticos

Hay tres tipos de errores sistemáticos: (1) Los **errores instrumentales**, causados por el comportamiento no ideal de los instrumentos, las calibraciones deficientes o el uso en condiciones no apropiadas causan los **errores instrumentales**. (2) Los **errores de método**, que derivan del comportamiento químico o físico no ideal de los sistemas analíticos. (3) Los **errores personales**, que resultan del descuido, falta de atención o limitaciones personales del experimentador.

Errores instrumentales

Los dispositivos de medición son posibles fuentes de errores sistemáticos. Por ejemplo, las pipetas, buretas y matraces aforados podrían contener o entregar volúmenes

un poco distintos a los indicados en su graduación. Estas diferencias se deben al uso de material de vidrio a temperaturas que difieren significativamente de la temperatura de calibración, deformaciones en las paredes del recipiente por calentamiento mientras se seca, errores en la calibración original o contaminantes en la superficie interna del recipiente. Muchos errores sistemáticos de este tipo se eliminan con la calibración.

Los instrumentos electrónicos están sujetos a errores sistemáticos instrumentales, que pueden tener muchas fuentes. Por ejemplo, podrían surgir errores a medida que el voltaje de un suministro de energía operado con baterías disminuye con el uso. Los errores también ocurren si la calibración de los instrumentos es poco frecuente o si es incorrecta. Asimismo, el experimentador podría utilizar un instrumento en condiciones en las que los errores sean grandes. Por ejemplo, un medidor de pH utilizado en medios muy ácidos es proclive al error por ácido, que se estudia en el Capítulo 20. Los cambios de temperatura causan variación en muchos componentes electrónicos, lo que puede llevar a desviaciones y errores. Algunos instrumentos son sensibles al ruido que inducen las líneas de alimentación de corriente alterna (CA), el cual podría influir en la precisión y exactitud. En muchos casos, este tipo de errores son detectables y corregibles.

Errores de método

El comportamiento químico o físico no ideal de los reactivos y reacciones en los que se basa el análisis suele introducir errores sistemáticos de método. Entre las fuentes de no idealidad están la lentitud de algunas reacciones, el hecho de que otras no se completen, la inestabilidad de ciertas especies, la falta de especificidad de muchos reactivos y la posible aparición de otras reacciones secundarias que interfieren en el proceso de medida. Por ejemplo, un error de método común en el análisis volumétrico resulta del exceso de reactivo necesario para hacer que un indicador experimente el cambio de color que señala el fin de una reacción. Así, la exactitud de tal análisis se limita por el fenómeno mismo que hace posible la valoración o titulación.

Otro ejemplo de error de método se ilustra con los datos de la Figura 5.3, en la que los resultados de los analistas 3 y 4 presentan sesgo negativo, que se puede atribuir a la naturaleza química de la muestra, el ácido nicotínico. En el método analítico utilizado se requiere descomponer muestras orgánicas en ácido sulfúrico concentrado y caliente, que convierte el nitrógeno de las muestras en sulfato de amonio. Con frecuencia se agrega un catalizador, como el óxido mercúrico o una sal de selenio o cobre, para acelerar la descomposición. Luego, se determina la cantidad de amoniaco en el sulfato de amonio en el paso de medida. Se ha comprobado experimentalmente que la descomposición en ácido sulfúrico de los compuestos provistos de un anillo de piridina, como el ácido nicotínico, es incompleta (véase su estructura en la página 95). El sulfato de potasio se emplea con dichos compuestos para aumentar la temperatura de ebullición. Se deben someter con antelación a condiciones reductoras las muestras que contengan enlaces N—O o N—N[1]. Omitir estas precauciones origina que los rendimientos sean bajos. Es muy probable que los errores negativos, $(\bar{x}_3 - x_t)$ y $(\bar{x}_4 - x_t)$, de la Figura 5.3 sean errores sistemáticos atribuibles a la descomposición incompleta de las muestras.

Los errores inherentes a un método suelen ser de detección difícil y, por tanto, son el tipo más grave de los tres de errores sistemáticos.

◄ De los tres tipos de errores sistemáticos que ocurren en los análisis químicos, los de método suelen ser los de más difícil identificación y corrección.

Errores personales

Muchas medidas requieren juicios personales. Como ejemplos: la estimación de la posición de una aguja entre dos divisiones de la escala, el color de una solución en

[1] J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 17, p. 17.4. Nueva York, McGraw-Hill, 1995.

► La ceguera al color o acromatopsia es un buen ejemplo de una limitación que podría causar errores personales en los análisis volumétricos. Un famoso químico analítico afectado por dicha ceguera pedía a su esposa que fuera al laboratorio para ayudarle a detectar los cambios de color en el punto final de las valoraciones.

► Las pantallas digitales y las de los computadores en medidas de pH, en balanzas de laboratorio y en otros instrumentos electrónicos eliminan el sesgo numérico, ya que para tomar la lectura no se requiere hacer ningún juicio. Sin embargo, muchos de esos equipos producen resultados con más cifras que las significativas. El redondeo de los dígitos no significativos también puede generar sesgo (Sección 6D.1).

► Para preservar la integridad de los datos obtenidos, las personas que realizan las medidas deben evitar de forma constante la predisposición numérica personal.

Los **errores constantes** son independientes del tamaño de la muestra analizada. Los **errores proporcionales** disminuyen o aumentan en relación proporcional al tamaño de la muestra.

el punto final de una titulación o el nivel de un líquido con respecto a la graduación en una pipeta o bureta (Figura 6.5, página 135). Los juicios de este tipo con frecuencia están sujetos a errores sistemáticos unidireccionales. Por ejemplo, la lectura que una persona hace de un indicador podría ser consistentemente alta, otra podría ser algo lenta para activar un cronómetro, y una tercera sería menos sensible a los cambios de color. Un analista insensible a los cambios de color tiende a usar un exceso de reactivo en los análisis volumétricos. Los procedimientos analíticos se deben ajustar siempre para que las limitaciones físicas conocidas del analista causen errores insignificantes.

Una fuente universal de error personal es el *prejuicio* o *predisposición*. Muchas personas, sin importar cuán honestas sean, tienen una tendencia natural a estimar las lecturas de escala en una dirección que mejora la precisión de un conjunto de resultados. Otra posibilidad es que se podría tener una noción preconcebida del valor verdadero de la medición. Así, de forma subconsciente, se hace que los resultados se acerquen a dicho valor. La predisposición numérica es otra fuente de error personal que varía mucho de un sujeto a otro. Así, la estimación de la posición de una aguja en una balanzas tiene que ver con una preferencia por los dígitos 0 y 5. También es común el prejuicio que favorece a los dígitos pequeños sobre los grandes y a los números pares sobre los impares.

5B.2. Efecto de los errores sistemáticos en los resultados analíticos

Los errores sistemáticos pueden ser **constantes** o **proporcionales**. La magnitud de un error no cambia en lo esencial conforme varía la cantidad medida. En el caso de los errores constantes, el error absoluto es invariable con el tamaño de la muestra, mientras que el error relativo cambia al modificar dicho tamaño. Los errores proporcionales aumentan o disminuyen según el tamaño de la muestra utilizada en el análisis. Con los errores proporcionales el error absoluto varía con el tamaño de la muestra, en tanto que el error relativo permanece constante.

Errores constantes

El efecto de un error constante se vuelve más acusado conforme disminuye el tamaño de la cantidad medida. El efecto de las pérdidas de solubilidad en los resultados de un análisis gravimétrico, como se explica en el Ejemplo 5.2, ilustra dicho comportamiento.

EJEMPLO 5.2

Suponga que se pierden 0.50 mg de precipitado al lavarlo con 200 ml de líquido. Si el precipitado pesa 500 mg, el error relativo debido a la pérdida por solubilidad es $-(0.50/500) \times 100\% = -0.1\%$. Perder la misma cantidad con 50 mg de precipitado origina un error relativo de -1%.

El exceso de reactivo necesario para originar un cambio de color durante una valoración es otro ejemplo de error constante. Este volumen, generalmente pequeño, permanece inalterado sin importar el volumen total de reactivo requerido para la valoración. De nuevo, el error relativo de esta fuente se agrava a medida que disminuye el volumen total. Una forma de reducir el efecto del error constante es aumentar el tamaño de la muestra hasta que dicho error sea tolerable.

Errores proporcionales

Una causa habitual de errores proporcionales es la presencia de contaminantes que interfieren en la muestra. Por ejemplo, un método muy utilizado para determinar cobre se basa en la reacción del ion cobre(II) con el yoduro de potasio para obtener yodo (Secciones 20B.2, 37H.3 y 37H.4). Posteriormente, se mide la cantidad de yodo, que es proporcional a la de cobre. El hierro(III), si lo hay, también libera yodo del yoduro de potasio. Salvo que se tomen medidas para evitar esta interferencia, se obtienen resultados altos de porcentaje de cobre, ya que el yodo producido es una medida del cobre(II) y del hierro(II) en la muestra. La magnitud de este error se fija mediante la *fracción* de contaminación de hierro, que es independiente del tamaño de la muestra tomada. Por ejemplo, si se duplica el tamaño de la muestra, también se duplica la cantidad de yodo que liberan el cobre y el hierro contaminante. Por tanto, la magnitud del porcentaje de cobre escrita en el informe es independiente del tamaño de la muestra.

5B.3. Detección de errores sistemáticos instrumentales y de errores personales

Algunos errores sistemáticos instrumentales se pueden identificar y corregir mediante calibración. La calibración periódica de los equipos siempre es aconsejable, ya que la respuesta de muchos instrumentos cambia con el tiempo a raíz del desgaste, corrosión o trato inadecuado. Muchos errores sistemáticos instrumentales entrañan interferencias, en las que una especie presente en la muestra afecta a la respuesta del analito. La simple calibración no compensa tales efectos. En su lugar pueden utilizarse los métodos descritos en la Sección 8C.3 cuando existan dichos efectos de interferencia.

Numerosos errores personales pueden minimizarse con el cuidado y la autodisciplina. Es un buen hábito verificar sistemáticamente las lecturas de instrumentos, valores del cuaderno de notas y cálculos. Los errores debidos a las limitaciones del experimentador se evitan, por lo regular, al elegir con todo cuidado el método analítico.

◄ Después de asentar una lectura en el cuaderno de notas de laboratorio, muchos científicos efectúan habitualmente una segunda lectura y la comparan con la primera para cerciorarse de que esta última es correcta.

5B.4. Detección de errores sistemáticos de método

La predisposición en un método analítico es de identificación particularmente. Para diferenciarlo de un error sistemático puede ser necesario recurrir a uno o más de los pasos siguientes.

Análisis de muestras estándar

La mejor forma de estimar la predisposición de un método analítico es mediante el análisis de **materiales de referencia certificados**, los cuales contienen uno o más analitos en concentraciones conocidas. Y se pueden obtener de diversas maneras.

Los materiales de referencia certificados (MRC) son sustancias que venden instituciones como el *National Institute of Standards and Technology* (NIST), con la certificación de que contienen concentraciones específicas de uno o más analitos.

Los materiales o patrones certificados a veces se pueden preparar mediante síntesis. En tal caso, se mezclan cantidades medidas de los componentes puros de un material de tal manera que se obtenga una muestra homogénea cuya composición se conoce en base a las cantidades utilizadas. La composición global de un material patrón o estándar sintético debe ser muy aproximada a la de las muestras que se analizan. Hay que tener mucho cuidado para asegurar que la concentración del analito se conoce con exactitud. Los patrones sintéticos, desafortunadamente, no siempre revelan la presencia de interferencias inesperadas, con lo que se desconocería la exactitud en las determinaciones. Por consiguiente, esta estrategia resulta con frecuencia no muy práctica.



Materiales de referencia estándar del NIST.

Los materiales de referencia certificados pueden adquirirse en diversas instituciones gubernamentales o industriales. Por ejemplo, el *National Institute of Standards and Technology* (NIST, antes llamado *National Bureau of Standards*) de EE.UU. tiene más de 1300 materiales de referencia estándar, entre los que se encuentran rocas y minerales, mezclas de gases, vidrios, mezclas de hidrocarburos, polímeros, polvos urbanos, agua pluvial y sedimentos de río[4]. La concentración de uno o más de los componentes de estos materiales se determinó mediante una de estas tres maneras: (1) análisis con un método de referencia ya validado; (2) análisis con dos o más métodos de medición fiables e independientes; (3) análisis mediante una red de laboratorios en cooperación, los cuales son técnicamente competentes y conocen a fondo el material en cuestión. Varias casas comerciales también ofrecen materiales analizados para pruebas de métodos[5].

A menudo, el análisis de materiales de referencia certificados producen resultados que difieren del valor aceptado. La pregunta se convierte entonces en una relacionada con establecer si tal diferencia se debe al sesgo o a un error aleatorio. En la Sección 7B.1 se demuestra una prueba estadística que puede servir para contestar esta pregunta.

Análisis independientes

► Al usar los MRC resulta a menudo difícil separar el sesgo del error aleatorio ordinario.

Si no hay muestras patrón disponibles, se puede utilizar un segundo método analítico independiente y seguro paralelamente al método que se evalúa. El método independiente debe ser lo más diferente posible del puesto a estudio. Con esto se reduce la posibilidad de que algún factor común de la muestra tenga el mismo efecto en ambos métodos. Una vez más, es necesario utilizar una prueba estadística para determinar si alguna diferencia entre ambos es el resultado de errores aleatorios en los dos métodos o se debe al sesgo o predisposición en el método sometido a estudio (Sección 7B.2).

Determinaciones blanco

Una disolución **blanco** contiene el disolvente y todos los reactivos de un análisis. Siempre que sea posible, los blancos también deben incluir otros componentes para simular la matriz de la muestra.

El término **matriz** se refiere al conjunto de componentes de la muestra.

Un **blanco** contiene los reactivos y disolventes utilizados en una determinación, no así el analito. Es frecuente que muchos de los componentes de la muestra se agreguen para simular el ambiente del analito, frecuentemente llamado **matriz de la muestra**. En una determinación blanco, todos los pasos del análisis se realizan en el material blanco. Los resultados se aplican después para corregir las medidas en la muestra. Las determinaciones blanco revelan errores debidos a contaminantes e interferentes de reactivos y recipientes utilizados en el análisis. Los blancos también se usan para corregir datos en las valoraciones en cuanto al volumen de reactivo necesario para originar el cambio de color de un indicador.

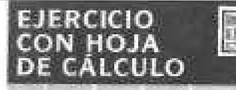
Variación del tamaño de la muestra

El Ejemplo 5.2 muestra que el efecto de un error constante disminuye a medida que aumenta el tamaño de la medición. Así, los errores constantes se detectan al variar el tamaño de la muestra.

[4] Véase U.S. Department of Commerce, *NIST Standard Reference Materials Catalog*, 1998-99 ed., NIST Special Publication 260-98-99. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, 1998. Véase una descripción de los programas de materiales de referencia del NIST en R. A. Alvarez, S. D. Rasberry y G. A. Uriano, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 1226A; véase también http://www.nist.gov

[5] Por ejemplo, en el área de ciencias químicas y biológicas, véase Sigma Chemical Co., 3050 Spruce St., St. Louis, MO 63103, o Bio-Rad Laboratories, 1000 Alfred Noble Dr., Hercules, CA 94547.

CÁLCULO DE LA MEDIA





En este ejercicio en el que se utiliza una hoja de cálculo, se aprenderá a calcular la media de un conjunto de datos. Primero, se definen fórmulas para calcular la media y luego se usan las funciones incorporadas de Excel para llevar a cabo la tarea.

Introducción de los datos

Abra Excel con una hoja de cálculo en blanco. En la celda B1, escriba el encabezamiento **Data[↵]**. Luego, en la columna B, bajo dicho encabezamiento, escriba los datos x_i del Ejemplo 5.1. Haga clic en la celda A11 y escriba

```
Total[↵]
N[↵]
Mean[↵]
```

La hoja de cálculo debe asemejarse a la que se muestra a continuación:

	A	B	C	D
1		Datos		
2		19.4		
3		19.5		
4		19.6		
5		19.8		
6		20.1		
7		20.3		
8				
9				
10				
11	Total			
12	N			
13	Media			
14				
15				

Cálculo de la media

Haga clic en la celda B11 y escriba

```
=SUM(B2:B7)[↵]
```

Esta fórmula calcula la suma de los valores de las celdas B2 a B7 y muestra el resultado en la celda B11. A continuación, en la celda B12 escriba

```
=COUNT(B2:B7)[↵]
```

La función COUNT cuenta el número de celdas con valor distinto de cero en el intervalo B2:B7 y muestra el resultado en la celda B12. Puesto que se determinaron la suma de los valores y el número N de puntos de datos, es posible calcular la media $\bar{x}$ al escribir la fórmula siguiente en la celda B13.

```
=B11/B12[↵]
```

En este punto del ejercicio, la hoja de cálculo debe parecerse a la que se muestra a continuación.

	A	B	C	D
1		Datos		
2		19.4		
3		19.5		
4		19.6		
5		19.8		
6		20.1		
7		20.3		
8				
9				
10				
11	Total	118.7		
12	N	6		
13	Media	19.78333		
14				
15				

En la Sección 6D.3 se analiza cómo redondear datos (por ejemplo, la media) para conservar sólo los dígitos significativos.

Uso de las funciones de Excel

Excel tiene funciones incorporadas para el cálculo de muchas de las cantidades de interés en química analítica. A continuación, se estudia la forma de utilizarlas para el cálculo de la media o, en la sintaxis de Excel, el promedio (*average*). Haga clic en la celda C13 y escriba

=AVERAGE(B2:B7) [↵]

Note que la media determinada con la función AVERAGE incorporada es idéntica al valor de la celda B13, determinado al escribir la fórmula. Antes de continuar o terminar la sesión de Excel, guarde el archivo en disco con el nombre **promedio.xls**.

Cálculo de desviaciones a partir de la media

Con la definición dada en la Ecuación 5.2, se puede usar Excel para determinar la desviación de la media de cada uno de los datos de la hoja de cálculo. Haga clic en la celda C2 y escriba

=ABS(B2−$B$13) [↵]

Con esta fórmula, se calcula el valor absoluto **ABS()** de la diferencia del primer valor en la celda B2 menos el valor de la celda B13. La fórmula difiere un poco de las usadas previamente. Se escribe el signo, **$**, antes de la letra B y del 13 en la segunda referencia de celda. Este tipo de referencia de celda se conoce como **referencia absoluta**. Significa que, sin importar dónde se copie el contenido de la celda C2, la referencia siempre corresponderá a la celda B13. El otro tipo de referencia de celda es la **referencia relativa**, que se ejemplifica por medio de la celda B2. La razón de usar una referencia relativa para B2 y una referencia absoluta para B13 es que interesa copiar la fórmula de C2 a las celdas C3-C7, y se desea restar la media **$B$13** de

cada uno de los datos sucesivos en la columna B. A continuación, se copia la fórmula al hacer clic en la celda C2, dé un clic en el indicador de llenado y arrastre el rectángulo hasta C7. Cuando suelte el botón del ratón, la hoja de cálculo debe verse como la siguiente:

	A	B	C	D
1		Datos		
2		19.4	0.383333	
3		19.5	0.283333	
4		19.6	0.183333	
5		19.8	0.016667	
6		20.1	0.316667	
7		20.3	0.516667	
8				
9				
10				
11	Total	118.7		
12	N	6		
13	Media	19.78333	19.78333	
14				
15				

Ahora, haga clic en la celda C3 y observe que contiene la fórmula **=ABS(B3-$B$13)**. Compare esta última con la de la celda C2 y la de las celdas C4 a C7. La referencia absoluta de celda **$B$13** aparece en todas las celdas. Como puede ver, se logró la tarea de calcular la desviación de la media de todos los datos. A continuación se edita la fórmula de la celda C13 para determinar la desviación media de los datos.

Edición de fórmulas

A fin de editar la fórmula para calcular la desviación media de los datos, dé clic en C13 y luego en la fórmula de la barra de fórmulas. Use las teclas de movimiento del cursor, **[←]** y **[→]**, así como **[Retroceso]** o **[Supr]**, para reemplazar las letras B en la fórmula con C, de modo que al final se vea **=AVERAGE(C2:C7)**. Por último, presione **[↵]** y la desviación media aparecerá en la celda C13. Escriba el título **Desviación** en la celda C1 para que la hoja de cálculo quede como la siguiente

	A	B	C	D
1		Datos	Desviación	
2		19.4	0.383333	
3		19.5	0.283333	
4		19.6	0.183333	
5		19.8	0.016667	
6		20.1	0.316667	
7		20.3	0.516667	
8				
9				
10				
11	Total	118.7		
12	N	6		
13	Media	19.78333	0.283333	
14				
15				



Guarde el archivo al hacer clic en el icono de guardar de la barra de herramientas o en Archivo/Guardar, o al presionar la combinación [Ctrl+S].

En este ejercicio, aprendió cómo calcular la media con la función AVERAGE de Excel y una fórmula de diseño propio. En el Capítulo 6, se usan STDEV y otras funciones para completar el análisis de los datos de determinación gravimétrica del cloruro iniciado en el Capítulo 2. En este momento, puede cerrar Excel al seleccionar Archivo/Salir o pasar al Capítulo 6 para continuar con los ejercicios de hoja de cálculo.

TAREA EN INTERNET

Los métodos estadísticos son muy importantes, no sólo en química, sino en todos los ámbitos de la vida. Los periódicos, revistas, programas de televisión e Internet nos bombardean con estadísticas confusas y, frecuentemente, desorientadoras. Consulte la página **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, seleccione Web Works y localice la sección correspondiente al Capítulo 5. En ella, encontrará un vínculo con una página web que contiene una interesante presentación de estadísticas para autores. Use los vínculos de dicho sitio para buscar definiciones de la media y mediana. Encontrará algunos ejemplos interesantes del uso de sueldos para aclarar la distinción entre las dos mediciones de la tendencia central, la utilidad de compararlas y la importancia de usar la medición apropiada con un conjunto de datos específico. En relación con los nueve sueldos mostrados, ¿qué es mayor, la mediana o la media? ¿Por qué son tan diferentes en este caso?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

5.1. Explique la diferencia entre
*(a) error constante y error proporcional.
(b) error aleatorio y error sistemático.
*(c) media y mediana.
(d) error absoluto y error relativo.

***5.2.** Proponga algunas fuentes de error aleatorio al medir la anchura de una tabla de 3 m y una regla metálica de 1 m.

***5.3.** Mencione tres tipos de errores sistemáticos.

5.4. Describa por lo menos tres errores sistemáticos que ocurrirían al pesar un sólido en una balanza analítica.

***5.5.** Describa al menos tres formas en las que podría ocurrir un error sistemático durante el uso de una pipeta para transferir un volumen de líquido conocido.

5.6. ¿Cómo se detectan los errores sistemáticos de método?

***5.7.** ¿Qué tipos de errores sistemáticos se detectan al variar el tamaño de la muestra?

5.8. Con un método de análisis se obtienen pesos para el oro menores en 0.4 mg. Calcule el error relativo en porcentaje derivado de esta incertidumbre si el peso de oro en la muestra es
*(a) 700 mg.
(b) 450 mg.
*(c) 250 mg.
(d) 40 mg.

5.9. El método que se describe en el Problema 5.8 se usa para el análisis de minerales que contienen aproximadamente 1.2% de oro. ¿Qué peso mínimo de la muestra se debe tomar si el error relativo resultante de una pérdida de 0.4 mg no debe exceder
*(a) −0.2%? (b) −0.5%?
*(c) −0.8%? (d) −1.2%?

5.10. El cambio de color de un indicador químico requiere una sobrevaloración con 0.04 mL. Calcule el error relativo en porcentaje si el volumen total de valorante es
*(a) 50.00 mL. (b) 10.0 mL.
*(c) 25.0 mL. (d) 40.0 mL.

5.11. Una pérdida de 0.4 mg de Zn ocurre durante un análisis de este elemento. Calcule el error relativo en porcentaje debido a tal pérdida si el peso del Zn en la muestra es
*(a) 40 mg. (b) 175 mg.
*(c) 400 mg. (d) 600 mg.

5.12. Calcule la media y mediana de cada uno de los conjuntos de datos siguientes. Determine la desviación respecto de la media para cada punto en los con-

juntos y encuentre la desviación de la media de cada conjunto. Si lo prefiere use una hoja de cálculo.

*(a) 0.0110 0.0104 0.0105
(b) 24.53 24.68 24.77 24.81 24.73
*(c) 188 190 194 187
(d) 4.52×10^{-3} 4.47×10^{-3}
4.63×10^{-3} 4.48×10^{-3}
4.53×10^{-3} 4.58×10^{-3}
*(e) 39.83 39.61 39.25 39.68
(f) 850 862 849 869 865

5.13. **Problema de alto grado de dificultad**. Richards y Willard[6] determinaron la masa atómica del litio y obtuvieron los datos siguientes:

Experimento	Masa molar (g/mol)
1	6.9391
2	6.9407
3	6.9409
4	6.9399
5	6.9407
6	6.9391
7	6.9406

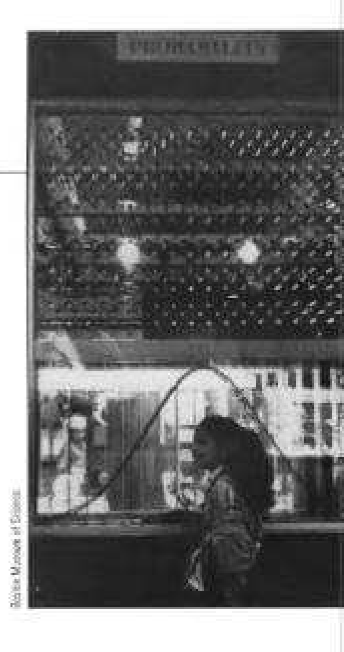
(a) Calcule la masa atómica promedio determinada por estos investigadores.
(b) Calcule la mediana de la masa atómica.
(c) En el supuesto de que el valor de masa atómica del litio aceptada en la actualidad sea el verdadero, calcule el error absoluto y el error relativo en porcentaje del valor medio que determinaron Richards y Willard.
(d) Encuentre en las publicaciones de química por lo menos tres valores de masa atómica del litio determinados desde 1910 y ordénelos cronológicamente en una tabla u hoja de cálculo, junto con los valores obtenidos desde 1817, que aparecen en la tabla de la página 10 del escrito de Richards y Willard. Elabore una gráfica de masa atómica frente al año para ilustrar cómo se modificó la masa atómica determinada del litio durante los dos últimos siglos. Proponga una o más posibles razones del cambio abrupto de esos valores desde aproximadamente 1830.
(e) Los experimentos increíblemente detallados que describen Richards y Willard hacen pensar que es improbable que ocurran en el futuro cambios importantes de la masa atómica determinada del litio. Analice esta afirmación a la luz de sus cálculos en la respuesta al párrafo c.
(f) ¿Qué factores llevaron al cambio de la masa atómica del litio desde 1910?
(g) ¿Cómo determinaría la exactitud de una masa atómica?

[6] T. W. Richards y H. H. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1910**, *32*, 4.

CAPÍTULO 6

Errores aleatorios en el análisis químico

Las distribuciones de probabilidad que se analizan en este capítulo son fundamentales en la aplicación de la estadística para juzgar la fiabilidad de los datos y probar diferentes hipótesis. El *quincunx* que se muestra en la fotografía es un dispositivo mecánico que origina la distribución normal de la probabilidad. Cada 10 minutos caen 30 000 pelotas desde el centro de la parte superior del dispositivo, el cual contiene un patrón regular de picos que desvían las pelotas de manera aleatoria. Cada vez que una pelota golpea un saliente tiene una oportunidad de 50-50 de caer a la derecha o a la izquierda. Después de que cada pelota atraviesa los picos, cae en uno de los «compartimientos» verticales de la caja, que es transparente. La altura de la columna de pelotas en cada compartimiento es proporcional a la probabilidad de que una pelota caiga en un determinado compartimiento. La curva que se muestra indica la distribución de la probabilidad.



Todas las mediciones tienen errores aleatorios. En este capítulo se analizan las fuentes de los errores aleatorios, la determinación de su magnitud y sus efectos en el cálculo de resultados de los análisis químicos. Se trata también la convención de las cifras significativas y se ilustra su utilización al registrar los resultados analíticos.

6A LA NATURALEZA DE LOS ERRORES ALEATORIOS

En todas las medidas existen errores aleatorios también llamados indeterminados. No pueden eliminarse totalmente y con frecuencia son la principal fuente de incertidumbre en una determinación. Numerosas variables no controladas, que son parte inevitable de todos los análisis, causan errores aleatorios. La mayor parte de los factores que contribuyen al error aleatorio no puede identificarse con certeza. Incluso si se pudieran identificar las fuentes de incertidumbre, es imposible medirlas, ya que son tan pequeñas que no pueden detectarse individualmente. Sin embargo, el efecto acumulativo de cada una de las incertidumbres hace que las medidas por duplicado de una serie fluctúen al azar alrededor de la media del conjunto. Por ejemplo, la dispersión de los datos en las Figuras 5.1 y 5.3 es el resultado directo de la acumulación de pequeñas incertidumbres aleatorias. En la Figura 6.1 se ilustra una gráfica tridimensional de los datos del nitrógeno Kjeldahl de la Figura 5.3 con el objeto de observar mejor la precisión y exactitud de cada analista. Observe que el error aleatorio en los resultados de los analistas 2 y 4 es mucho mayor que en los resultados de los analistas 1 y 3. Los resultados del analista 3 muestran buena precisión, pero mala exactitud, mientras que los resultados del analista 1 muestran excelente precisión y buena exactitud.

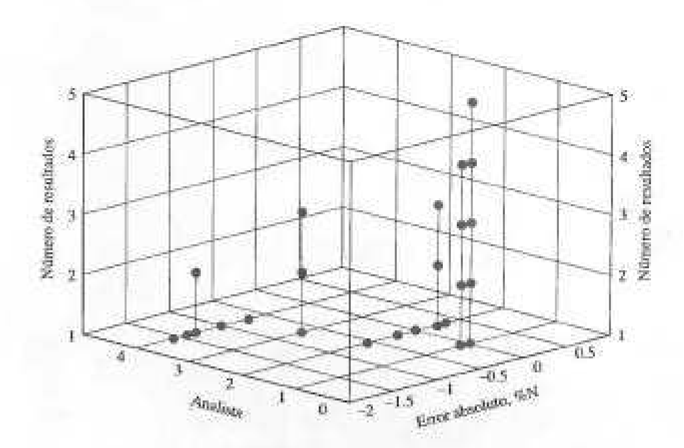


Figura 6.1. Gráfica tridimensional que muestra el error absoluto de cuatro analistas diferentes en la determinación de nitrógeno por el método Kjeldahl. Observe que los resultados del analista 1 son precisos y exactos. Los resultados del analista 3 son precisos, pero el error absoluto es grande. Los resultados de los analistas 2 y 4 son imprecisos e inexactos.

6A.1. Fuentes de los errores aleatorios

Se puede tener una idea cualitativa de cómo las pequeñas incertidumbres no detectables producen un error aleatorio detectable, de la forma siguiente. Imagine una situación en la que se combinan cuatro errores aleatorios pequeños para producir un error global. Suponga que cada error tiene la misma probabilidad de ocurrir y que cada uno puede contribuir a que el resultado final quede alto o bajo, por una cantidad fija $\pm U$.

Las combinaciones posibles de los cuatro errores que causan las desviaciones con respecto al valor de la media se muestran en la Tabla 6.1. Observe que sólo una

TABLA 6.1

Combinaciones posibles de cuatro incertidumbres de igual magnitud

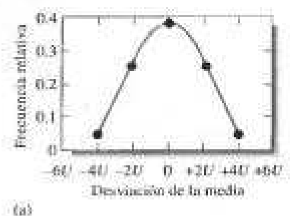
Combinación de las incertidumbres	Magnitud del error aleatorio	Número de combinaciones	Frecuencia relativa
$+U_1+U_2+U_3+U_4$	$+4U$	1	1/16 = 0.0625
$-U_1+U_2+U_3+U_4$ $+U_1-U_2+U_3+U_4$ $+U_1+U_2-U_3+U_4$ $+U_1+U_2+U_3-U_4$	$+2U$	4	4/16 = 0.250
$-U_1-U_2+U_3+U_4$ $+U_1+U_2-U_3-U_4$ $+U_1-U_2+U_3-U_4$ $-U_1+U_2-U_3+U_4$ $-U_1+U_2+U_3-U_4$ $+U_1-U_2-U_3+U_4$	0	6	6/16 = 0.375
$+U_1-U_2-U_3-U_4$ $-U_1+U_2-U_3-U_4$ $-U_1-U_2+U_3-U_4$ $-U_1-U_2-U_3+U_4$	$-2U$	4	4/16 = 0.250
$-U_1-U_2-U_3-U_4$	$-4U$	1	1/16 = 0.0625

combinación lleva a la desviación de $+4\ U$, cuatro combinaciones dan una desviación de $+2\ U$ y seis dan una desviación de $0\ U$. Los errores negativos tienen la misma relación. Esta relación de 1:4:6:4:1 es una medida de la probabilidad de desviación de cada magnitud. Por lo tanto, si se hace un número suficientemente grande de mediciones, podría esperarse una distribución de frecuencia como la que se muestra en la Figura 6.2a. Observe en la gráfica que el eje y es la frecuencia relativa de la ocurrencia de cinco combinaciones posibles.

◄ En el ejemplo todas las incertidumbres tienen la misma magnitud. Esta restricción no es necesaria para deducir la ecuación de una curva de Gauss.

La distribución teórica de 10 incertidumbres iguales se muestra en la Figura 6.2b. De nuevo se observa que la ocurrencia más frecuente es la que tiene la desviación cero de la media. En el otro extremo, la máxima desviación de 10 U sólo sucede una vez de 500 medidas.

Cuando este mismo procedimiento se aplica a un gran número de errores individuales se obtiene una curva con forma de campana, como la que se muestra en la Figura 6.2c. A esta gráfica se la conoce como **curva de Gauss** o **curva normal de error**.



6A.2. Distribución de los resultados experimentales

A partir de la experiencia con muchas determinaciones se ha observado que la distribución de los datos repetidos según la mayor parte de los análisis cuantitativos se aproxima a la curva de Gauss que se muestra en la Figura 6.2c. Considere como ejemplo los datos de la hoja de cálculo de la Tabla 6.2 para la calibración de una pipeta de 10 mL[1]. Para este experimento se pesó un matraz pequeño con su tapón. Se transfirieron 10 mL de agua al matraz mediante la pipeta, y se tapó. El matraz, el tapón y el agua se pesaron de nuevo. Se midió también la temperatura del agua para conocer su densidad. A continuación se calculó la masa del agua por medio de la diferencia entre las dos masas. La masa de agua se dividió entre su densidad para conocer el volumen transferido por la pipeta. El experimento se repitió 50 veces.

En la Tabla 6.2 se calculó la media con la función de Excel `=PROMEDIO()`, como se describe en el ejercicio con hoja de cálculo de la Sección 5B.4. Observe que como los datos están en diferentes columnas se utiliza `=AVERAGE(B3:B19, E3:E19,H3:H18)` para el cálculo. La mediana se calcula con la función de Excel `=MEDIANA()`. La función para la desviación estándar en Excel se explica en la Sección 6B.3. El valor máximo se encuentra con `=MAX()` y el valor mínimo, con `=MIN()`. La dispersión es el valor máximo menos el valor mínimo. Los datos de la Tabla 6.2 son los que casi siempre obtiene un operador experimentado, que pesa hasta el miligramo más próximo (que corresponde a 0.001 mL) en una balanza granatario, y que es cuidadoso para evitar el error sistemático en cada medición. Aun así, los resultados varían desde el valor más bajo, de 9.969 mL, hasta el valor más alto, de 9.994 mL. Esta **dispersión** de 0.025 mL en los datos es el resultado directo de la acumulación de todas las incertidumbres aleatorias a que está sujeto el experimento.

Figura 6.2. Distribución de frecuencia de mediciones que tienen: (a) 4 incertidumbres aleatorias, (b) 10 incertidumbres aleatorias y (c) un gran número de incertidumbres aleatorias.

La información de la Tabla 6.2 es más fácil de comprender cuando los datos se ordenan en grupos de distribución de frecuencia, como en la Tabla 6.3. Aquí se tabula el número de datos que caen dentro de una serie de intervalos adyacentes de 0.003 mL y se calcula el porcentaje de medidas que caen en cada intervalo. Observe que el 26% de los resultados se encuentra en el intervalo del volumen entre 9.981 y 9.983 mL. Éste es el grupo que tiene como media y mediana un valor de 9.982 mL. Más de la mitad de los resultados está dentro de ±0.004 mL de este valor.

La dispersión es la diferencia entre el resultado más alto y el más bajo en una serie de medidas por duplicado.

[1] Véase un experimento para la calibración de una pipeta en la Sección 37A.4.

TABLA 6.2

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Medidas duplicadas en la calibración de una pipeta de 10 mL*							
2	Ensayo	Volumen, mL		Ensayo	Volumen, mL		Ensayo	Volumen, mL
3	1	9.988		18	9.975		35	9.976
4	2	9.973		19	9.980		36	9.990
5	3	9.986		20	9.994		37	9.988
6	4	9.980		21	9.992		38	9.971
7	5	9.975		22	9.984		39	9.986
8	6	9.982		23	9.981		40	9.978
9	7	9.986		24	9.987		41	9.986
10	8	9.982		25	9.978		42	9.982
11	9	9.981		26	9.983		43	9.977
12	10	9.990		27	9.982		44	9.977
13	11	9.980		28	9.991		45	9.986
14	12	9.989		29	9.981		46	9.978
15	13	9.978		30	9.969		47	9.983
16	14	9.971		31	9.985		48	9.980
17	15	9.982		32	9.977		49	9.984
18	16	9.983		33	9.976		50	9.979
19	17	9.988		34	9.983			
20	*Los datos se numeran en el orden en que se obtuvieron							
21	Media	9.982		Máximo	9.994			
22	Mediana	9.982		Mínimo	9.969			
23	Desv. estándar	0.0056		Dispersión	0.025			

Un **histograma** es una gráfica de barras como la que se muestra en la Figura 6.3, marcada con *A*.

Los datos de distribución de frecuencia de la Tabla 6.3 se trazan como una gráfica de barras o **histograma** (marcado con *A* en la Figura 6.3). A medida que aumenta el número de mediciones, el histograma tiende a la forma de la curva continua marcada con *B* en la Figura 6.3. Esta gráfica es una curva de Gauss o curva normal de error derivada de una serie infinita de datos. La curva de Gauss tiene la misma media (9.982 mL), la misma precisión y área bajo la curva que las del histograma.

Las variaciones en los resultados de las medidas repetidas, como las de la Tabla 6.2, provienen de numerosos errores aleatorios que no se detectan individualmente y que se atribuyen a variables que no se pueden controlar en el experimento. Por lo general, estos pequeños errores tienden a cancelarse entre sí, por lo que su efecto es mínimo en el valor de la media. Pero en ocasiones ocurren en la misma dirección y producen un gran error neto positivo o negativo.

TABLA 6.3

Distribución de frecuencia de los datos de la Tabla 6.2

Intervalo de volumen, mL	Frecuencia del intervalo	% de frecuencia
9.969-9.971	3	6
9.972-9.974	1	2
9.975-9.977	7	14
9.978-9.980	9	18
9.981-9.983	13	26
9.984-9.986	7	14
9.987-9.989	5	10
9.990-9.992	4	8
9.993-9.995	1	2
	Total = 50	Total = 100%

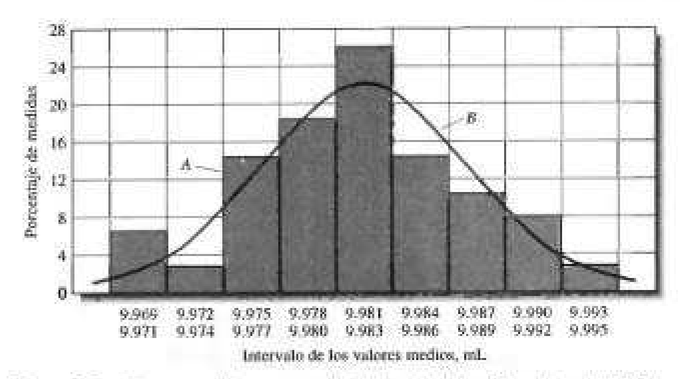


Figura 6.3. Histograma (*A*) que muestra la distribución de los 50 resultados de la Tabla 6.3 y una curva de Gauss (*B*) para los datos que tienen la misma media y la misma desviación estándar que los datos del histograma.

Las fuentes de incertidumbre aleatoria en la calibración de una pipeta pueden ser: (1) apreciación visual, como la del nivel del agua con respecto a la marca de la pipeta, y en el nivel de mercurio en el termómetro; (2) variaciones en el tiempo de transferencia y en el ángulo de la pipeta cuando se hace el vaciado; (3) fluctuaciones en la temperatura, que afectan el volumen de la pipeta, la viscosidad del líquido y el funcionamiento de la balanza; (4) las vibraciones y las corrientes de aire, las cuales provocan variaciones en las lecturas de la balanza. Sin duda, hay muchas fuentes de incertidumbre aleatoria que operan en este proceso de calibración y que no se mencionan. Muchas variables pequeñas que no se pueden controlar afectan incluso a este proceso sencillo de calibración de una pipeta. La influencia acumulada de estas variables es la causa de la dispersión de los resultados en torno a la media.

Una curva de Gauss o **curva normal de error** es una curva que muestra la distribución simétrica de los datos en torno a la media de una serie infinita de datos como en la Figura 6.2c.

RECUADRO 6.1

Lanzamiento de monedas al aire: una actividad para estudiantes que da ejemplo de una distribución normal

Si usted lanza una moneda al aire 10 veces, ¿cuántas veces saldrá cara? Haga la prueba y anote sus resultados. Repita el experimento. ¿Obtuvo los mismos resultados? Pídales a sus amigos o compañeros de clase que hagan el mismo experimento y apunte los resultados en una tabla. La tabla de abajo contiene los resultados obtenidos por distintos estudiantes de química analítica en el intervalo de 1980 a 1998.

Número de caras	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Frecuencia	1	1	22	42	102	104	92	48	22	7	1

Sume sus resultados a los de la tabla y dibuje un histograma similar al de la Figura 6B.1. Encuentre la media y la desviación estándar de sus resultados (véase Sección 6B.3), y compárelas con los valores que se muestran en la gráfica. La curva de la figura es una curva normal de error para un número infinito de intentos y tiene la misma media y desviación estándar que la de los otros datos. Observe que la media, 5.06, está muy cercana a 5, que es el valor que usted podría predecir de acuerdo con las leyes de la probabilidad. A medida que aumenta el número de intentos, el histograma se aproxima más a la forma de la curva y la media se acerca a 5.

(continúa)

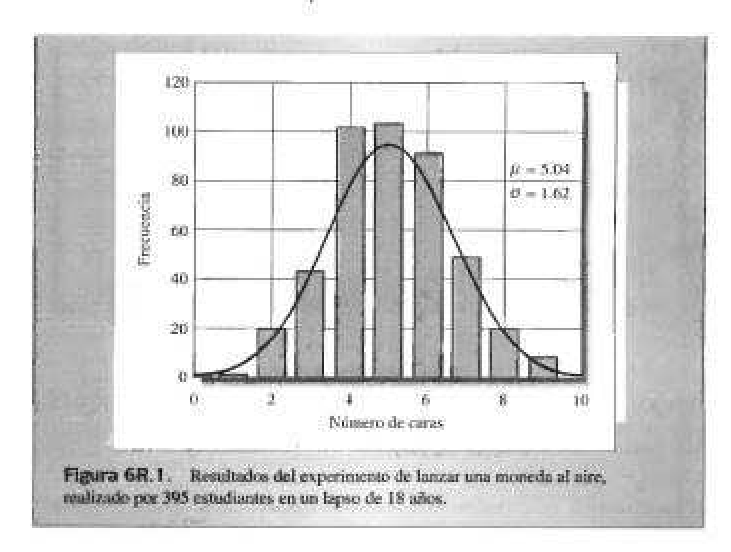


Figura 6R.1. Resultados del experimento de lanzar una moneda al aire, realizado por 395 estudiantes en un lapso de 18 años.

▶ El análisis estadístico sólo proporciona información que se encuentra presente en una serie de datos. Es decir, el tratamiento estadístico *no genera información nueva*. Sin embargo, los métodos estadísticos permiten categorizar y caracterizar los datos, y tomar decisiones objetivas e inteligentes en cuanto a su calidad e interpretación.

6B TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DEL ERROR ALEATORIO

Se pueden utilizar métodos estadísticos para evaluar los errores aleatorios que se analizaron en la sección anterior. El análisis estadístico de los datos analíticos se basa comúnmente en la suposición de que los errores aleatorios siguen una distribución gaussiana, o normal, como la que se muestra en la curva *B* de la Figura 6.3 o en la Figura 6.2c. Los datos analíticos pueden mostrar distribuciones diferentes a la distribución de Gauss. Por ejemplo, los experimentos que conducen al éxito o al fracaso producen datos que siguen una distribución binomial. Los experimentos de cuentas radiactivas o de fotones producen resultados que siguen una distribución de Poisson. Sin embargo, se utiliza a menudo una distribución gaussiana para aproximarse a esas distribuciones. Se logra una mejor aproximación con un gran número de experimentos. Por lo tanto, el análisis en este libro se basa por completo en los errores aleatorios que siguen una distribución normal.

6B.1. Muestra y población

Una **población** es el conjunto de todas las medidas que interesan al experimentador. La **muestra** es un subconjunto de medidas seleccionadas de la población.

Un estudio científico representativo proporciona la información característica de una **población** o **universo** a partir de las observaciones realizadas en un subconjunto o **muestra**. La población es el conjunto de todas las medidas de interés que el experimentador debe definir con todo cuidado. En algunos casos la población es finita y real, pero en otros es hipotética o de naturaleza conceptual.

Así, como ejemplo de una población real consideremos una cadena de producción de tabletas multivitamínicas en la que se obtienen cientos de miles de tabletas. No se tiene, por lo general, el tiempo ni los recursos para hacer las pruebas de control de calidad en todas las tabletas. Por esta razón se selecciona una muestra, de acuerdo con los principios estadísticos de muestreo, para realizar los análisis (véase la Sección 8B). A partir de la muestra se pueden extrapolar las características de la población.

En química analítica se encuentran muchos casos en los que la población es conceptual. Por ejemplo, consideremos la determinación de calcio en una suministradora

de agua de una localidad para medir la dureza. En este caso la población sería un número de medidas muy grande, cercano al infinito, si se analizara el suministro de agua completo. Lo mismo sucede en el caso de la determinación de glucosa en la sangre de un paciente diabético si se usara toda su sangre: se podría hacer de manera hipotética una gran cantidad de medidas. La porción de la población que se selecciona para realizar el análisis en estos dos casos es la muestra. Las características de la población se extrapolan a partir de la muestra seleccionada.

Las leyes de la estadística se dedujeron para usarlas en las poblaciones, y, con frecuencia, deben modificarse cuando se aplican a una muestra pequeña porque un número menor de datos podría no ser representativo de la población completa. En el siguiente desarrollo, primero se explicará el análisis estadístico de las poblaciones gaussianas. Después se describirá cómo modificar estas relaciones para aplicarlas a muestras pequeñas de datos.

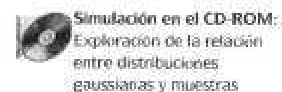
◀ No confunda *muestra estadística* con *muestra analítica*. Cuatro muestras analíticas que se analizan en el laboratorio representan una sola muestra estadística. Esta terminología obliga, lamentablemente, a duplicar en el término muestra.

◀ La ecuación para una curva de Gauss tiene la forma

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

6B.2. Propiedades de las curvas gaussianas

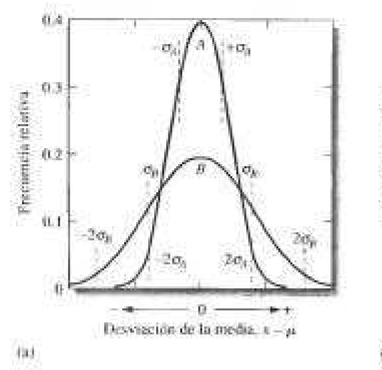
En la Figura 6.4a se muestran dos curvas de Gauss en las cuales se traza una gráfica de la frecuencia relativa (y) de varias desviaciones respecto a la media en función de esta desviación. Como se explica al margen, estas curvas se pueden representar por medio de una ecuación que contiene sólo dos parámetros: **la media de la población** μ y **la desviación estándar de la población** σ. El término **parámetro** se refiere a las cantidades como μ y σ que definen una población o distribución. En contraste, las cantidades como los valores de x son variables. El término **variable estadística** se refiere a la estimación de un parámetro, que se hace con los datos de una muestra como se analiza a continuación. La media de la muestra y la desviación estándar de la muestra son ejemplos de variables estadísticas que estiman los parámetros μ y σ, respectivamente.



Simulación en el CD-ROM: Exploración de la relación entre distribuciones gaussianas y muestras observadas.

La media de la población μ y la media de la muestra $\bar{x}$

Para quienes se dedican a la estadística es útil diferenciar entre la **media de la muestra** y la **media de la población**. La media de la muestra $\bar{x}$ es el promedio aritmético de una muestra limitada extraída de una población de datos. La media de la muestra se define como la suma de los valores medidos dividida entre el número de



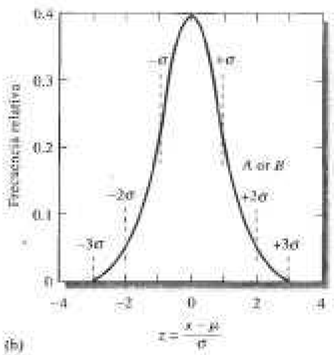


Figura 6.4. Curvas normales de error. La desviación estándar de la curva B es el doble de la de la curva A; es decir, $\sigma_B = 2\sigma_A$. (a) La abscisa es la desviación con respecto a la media expresada en unidades de medición. (b) La abscisa es la desviación con respecto a la media, en unidades de σ. En este caso las curvas A y B son idénticas.

► La media de la muestra $\bar{x}$ se calcula

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$$

donde N es el número de medidas en la muestra. Se usa la misma ecuación para calcular la media μ de la población

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$$

donde N es ahora el número total de medidas practicadas en la población.

medidas, como se muestra en la Ecuación 5.1. En la ecuación, N representa el número de medidas en la muestra. Por otro lado, la media de la población μ es el verdadero valor promedio de la población. También se define por la Ecuación 5.1 con la salvedad de que N representa el número total de medidas en la población. *Cuando no hay error sistemático, la media de la población también es el verdadero valor de la cantidad medida.* Para remarcar la diferencia entre las dos medias, la media de la muestra se representa con $\bar{x}$ y la media de la población con μ. Con más frecuencia de la que se cree, en particular cuando N es pequeño, $\bar{x}$ es diferente de μ debido a que una muestra pequeña de datos no es representativa de la población. En muchos casos no se conoce μ y su valor se deduce a partir de $\bar{x}$. La diferencia probable entre $\bar{x}$ y μ disminuye rápidamente a medida que aumenta el número de medidas que forman la muestra; por lo general, esta diferencia es insignificante cuando N se acerca a 20 o 30. Observe que la media de la muestra $\bar{x}$ es una variable estadística con la que se estima el parámetro μ de la población.

Desviación estándar de la población (σ)

La **desviación estándar de la población** σ es una medida de la precisión de una población de datos y se calcula mediante la ecuación

► Cuando no hay error sistemático, la media de la población μ es el valor verdadero de la cantidad medida.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \mu)^2}{N}} \tag{6.1}$$

► La cantidad $(x_i - \mu)$ en la Ecuación 6.1 es la desviación de los valores individuales x_i respecto de la media de la población μ; compárela con la Ecuación 6.4, que se aplica a una muestra de datos.

donde N es el número de datos que forman una población.

Las dos curvas de la Figura 6.4a son para dos poblaciones de datos que sólo difieren en sus desviaciones estándar. La desviación estándar para el conjunto de datos que producen la curva B, la más ancha y más baja, es doble que para las medidas que producen la curva A. El ancho de esas curvas es una medida de la precisión de los dos conjuntos de datos. Por consiguiente, la precisión de los datos de la curva A es dos veces mejor que la de los datos representados por la curva B.

En la Figura 6.4b se muestra otro tipo de curva normal de error, en donde ahora el eje x es una nueva variable z, que se define como

$$z = \frac{(x - \mu)}{\sigma} \tag{6.2}$$

► La cantidad z representa la desviación de un resultado con respecto a la media de la población relacionada con la desviación estándar. Por lo general se indica como una variable en las tablas de estadística debido a que es una cantidad adimensional.

Observe que z es la desviación de un dato con respecto a la media relacionada con una desviación estándar. Es decir, cuando $x - \mu = \sigma$, z es igual a la unidad; cuando $x - \mu = 2\sigma$, z es igual a dos, y así sucesivamente. Como z es la desviación de la media relacionada con la desviación estándar, la gráfica de la frecuencia relativa frente a z origina una sola curva de Gauss que representa a toda la población de datos, sin considerar la desviación estándar. Así, la Figura 6.4b es la curva normal de error para ambas series de datos con los que se construyeron las curvas A y B de la Figura 6.4a.

La ecuación para la curva gaussiana de error es

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \frac{e^{-z^2/2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \tag{6.3}$$

Como el cuadrado de la desviación estándar, σ^2, aparece en la expresión de la curva de error gaussiana, éste también es un término de interés. Esta cantidad se denomina **varianza** (véase la Sección 6B.5).

Una curva normal de error tiene varias propiedades generales: (a) la media cae en el punto central de máxima frecuencia, (b) hay una distribución simétrica de las desviaciones positivas y negativas en torno al valor máximo y (c) conforme aumenta la magnitud de las desviaciones hay una disminución exponencial de la frecuencia. Por lo tanto, son más frecuentes los pequeños errores que los grandes.

Área bajo una curva de Gauss

En el Recuadro 6.2 se muestra que, con independencia de su ancho, el 68.3% del área bajo una curva de Gauss, para una población de datos, se sitúa dentro de una desviación estándar ($\pm 1\sigma$) de la media μ. Por lo tanto, casi el 68.3% de los valores que constituyen la población está dentro de estos límites. Más aún, aproximadamente el 95.4% de todos los valores queda dentro de $\pm 2\sigma$ de la media y 99.7% dentro de $\pm 3\sigma$. Las líneas verticales discontinuas de la Figura 6.4 muestran las áreas limitadas por $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$ y $\pm 3\sigma$.

Como consecuencia de la relación de estas áreas, la desviación estándar de una población de datos es una herramienta útil para hacer predicciones. Por ejemplo, se puede decir que hay un 68.3 posibilidades en 100 de que la incertidumbre aleatoria de una sola medida no sea mayor que $\pm 1\sigma$. Del mismo modo, la posibilidad de que el error sea menor que $\pm 2\sigma$ es de 95.4 en 100, y así sucesivamente. El cálculo del área bajo una curva de Gauss se explica en el Recuadro 6.2.

RECUADRO 6.2

Cálculo del área bajo una curva de Gauss

Con frecuencia se hace referencia al área bajo una curva. En el contexto de la estadística es importante ser capaz de determinar el área bajo una curva de Gauss entre los límites definidos. El área bajo una curva entre dos límites determina la probabilidad de que el valor de una medida se encuentre entre dichos límites. Surge una pregunta práctica: ¿cómo se determina el área bajo una curva? La Ecuación 6.3 representa una curva de Gauss en términos de la media de la población μ y de la desviación estándar σ, o la variable z. Suponga que quiere conocer el área bajo una curva entre -1σ y $+1\sigma$ con respecto a la media. En otras palabras, desea conocer el área desde $\mu - \sigma$ hasta $\mu + \sigma$.

Se puede realizar esta operación por medio del cálculo, ya que la integración de una ecuación estima el área bajo la curva que describe la ecuación. En este caso se desea encontrar la integral definida desde $-\sigma$ hasta $+\sigma$.

$$\text{área} = \int_{-\sigma}^{\sigma} \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}}\,dx$$

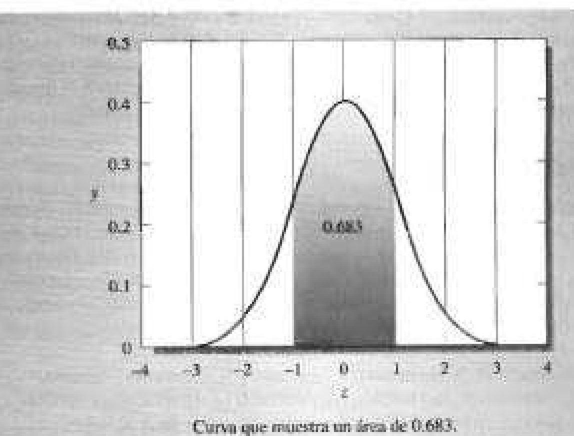
Es más sencillo usar la Ecuación 6.3, con la variable z, por lo que la ecuación se convierte en

$$\text{área} = \int_{-1}^{1} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\,dz$$

Como no existe una forma de solución cercana, la integral debe evaluarse numéricamente; en este caso el resultado es

$$\text{área} = \int_{-1}^{1} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\,dz = 0.683$$

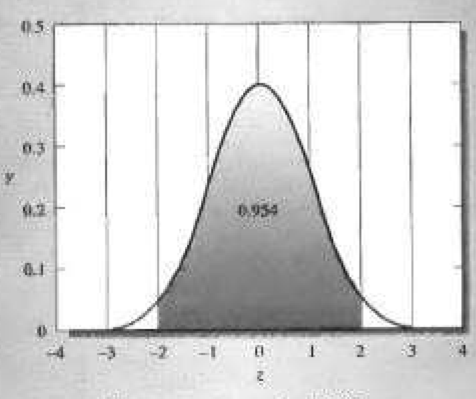
(continúa)



Curva que muestra un área de 0.683.

De igual forma, si requiere conocer el área bajo una curva de Gauss para 2σ de cada lado de la media, debe calcular la integral siguiente:

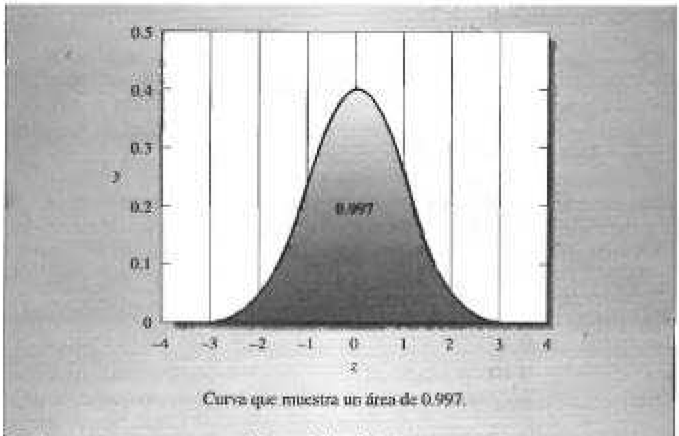
$$\text{área} = \int_{-2}^{2} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}} dz = 0.954$$



Curva que muestra un área de 0.954.

Para $\pm 3\sigma$ se tiene

$$\text{área} = \int_{-3}^{3} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}} dz = 0.997$$



Curva que muestra un área de 0.997.

Es importante conocer, por último, el área bajo la curva de Gauss completa, para lo que se plantea la integral siguiente:

$$\text{área} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\,dz = 1$$

Según las integrales puede verse que las áreas bajo la curva de Gauss para una, dos y tres desviaciones estándar a partir de la media son, respectivamente, 68.3%, 95.4% y 99.7% del área total bajo la curva.

6B.3. La desviación estándar de la muestra: una medida de la precisión

La Ecuación 6.1 debe modificarse cuando se aplica a una muestra pequeña de datos. Entonces, la **desviación estándar de la muestra**, s, viene dada por la ecuación

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} d_i^2}{N-1}} \qquad (6.4)$$

La Ecuación 6.4 se aplica para series pequeñas de datos. Se dice «encuentre las desviaciones de la media d_i, elévelas al cuadrado, súmelas, divida la suma entre $N - 1$ y obtenga la raíz cuadrada». La cantidad $N - 1$ se denomina **número de grados de libertad**. Las calculadoras científicas llevan incorporada, por lo general, la función para la desviación estándar. Con la mayor parte es posible obtener tanto la desviación estándar de la población, σ, como la desviación estándar de la muestra, s. Para un conjunto pequeño de datos, use la desviación estándar de la muestra, s.

donde la cantidad $(x_i - \bar{x})$ representa la desviación d_i del valor x_i de la media $\bar{x}$. Observe que la Ecuación 6.4 se diferencia de la Ecuación 6.1 en dos aspectos. En primer lugar, la media de la muestra $\bar{x}$ aparece en el numerador en lugar de la media de la población, μ. En segundo lugar, se sustituye N de la Ecuación 6.1 por el **número de grados de libertad** $(N - 1)$. Cuando se usa $N - 1$ en lugar de N se dice que s es un estimador no sesgado de la desviación estándar de la población, σ. Si no se utiliza esta sustitución, la s calculada será menor, en promedio, que la verdadera desviación estándar σ; es decir, s tendrá un sesgo negativo (véase el Recuadro 6.3).

La **varianza de la muestra** s^2 también es importante en los cálculos estadísticos. Es una estimación de la varianza de la población, σ^2, que se estudia en la Sección 6B.5.

RECUADRO 6.3

Significado del número de grados de libertad

El número de grados de libertad indica el número de datos *independientes* que se introducen en el cálculo de la desviación estándar. Cuando μ es desconocida, $\bar{x}$ y s se deben obtener de una serie de datos duplicados. Se utiliza un grado de libertad para calcular $\bar{x}$ porque, al conservar sus signos, la suma de las desviaciones individuales debe ser igual a cero. Es decir, cuando se han calculado $N - 1$ desviaciones, se conoce la última. Por consiguiente, sólo $N - 1$ desviaciones dan una medida independiente de la precisión del conjunto. Si no se utiliza $N - 1$ para calcular la desviación estándar de muestras pequeñas, los valores de s que se obtienen son, en promedio, menores que la verdadera desviación estándar σ.

Otra forma para expresar la desviación estándar de la muestra

Para calcular s con una calculadora que no tenga la función para la desviación estándar, se recomienda la siguiente forma para la Ecuación 6.4, que es más fácil de utilizar:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}{N-1}} \qquad (6.5)$$

En el Ejemplo 6.1 se aplica la Ecuación 6.5 para calcular s.

EJEMPLO 6.1

En la determinación del contenido de plomo en una muestra de sangre se obtuvieron los siguientes resultados: 0.752, 0.756, 0.752, 0.751 y 0.760 ppm de Pb. Calcule la media y la desviación estándar para este conjunto de datos.

Para aplicar la Ecuación 6.5, se calculan $\sum x_i^2$ y $(\sum x_i)^2/N$.

Muestra	x_i	x_i^2
1	0.752	0.565504
2	0.756	0.571536
3	0.752	0.565504
4	0.751	0.564001
5	0.760	0.577600
	$\sum x_i = 3.771$	$\sum x_i^2 = 2.844145$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} = \frac{3.771}{5} = 0.7542 \approx 0.754 \text{ ppm Pb}$$

$$\frac{(\sum x_i)^2}{N} = \frac{(3.771)^2}{5} = \frac{14.220441}{5} = 2.8440882$$

Al sustituir en la Ecuación 6.5, se obtiene

$$s = \sqrt{\frac{2.844145 - 2.8440882}{5 - 1}} = \sqrt{\frac{0.0000568}{4}} = 0.00377 \approx 0.004 \text{ ppm Pb}$$

◀ Siempre que se restan dos números grandes, aproximadamente iguales, la diferencia tendrá, por lo general, una incertidumbre relativamente grande.

En el Ejemplo 6.1 observe que la diferencia entre Σx_i^2 y $(\Sigma x_i)^2/N$ es muy pequeña. Si estos números se hubieran redondeado antes de restarlos, el valor calculado para s tendría un grave error. Para evitar esta fuente de error, *nunca se debe redondear un cálculo de desviación estándar hasta el final*. Por esta misma razón, nunca se debe utilizar la Ecuación 6.5 para calcular la desviación estándar de números que tengan cinco o más dígitos. En su lugar, utilice la Ecuación 6.4[3]. En muchas calculadoras y computadores que tienen la función para calcular la desviación estándar emplean, internamente, una versión de la Ecuación 6.5 para realizar el cálculo. Siempre hay que tener cuidado por los errores de redondeo cuando se calcula la desviación estándar de valores con cinco o más cifras significativas.

Cuando se hacen cálculos estadísticos debe recordarse que la desviación estándar de la muestra podría diferir mucho de la desviación estándar de la población, debido a la incertidumbre en $\bar{x}$. A medida que N es más grande, $\bar{x}$ y s son mejores estimadores para μ y σ.

◀ A medida que $N \rightarrow \infty$, $\bar{x} \rightarrow \mu$ y $s \rightarrow \sigma$.

Error estándar de la media

Las cifras para la probabilidad de distribución de Gauss calculadas como áreas en el Recuadro 6.2 se refieren a la probabilidad de error para una *sola* medida. Por lo tanto, existe un 95.4% de probabilidad de que un resultado de una población caiga dentro de $\pm 2\sigma$ de la media μ. Si una serie de resultados duplicados, con N mediciones cada uno, se toma de manera aleatoria de los resultados de una población, la media de cada conjunto tendrá cada vez menos dispersión a medida que aumenta N. La desviación estándar de cada media se conoce como **error estándar de la media** y se expresa con el símbolo s_m. El error estándar de la media es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del número de datos N que se utilizó para calcular la media, como se expresa en la Ecuación 6.6:

El error estándar de la media, s_m, es la desviación estándar de un conjunto de datos dividida entre la raíz cuadrada del número de datos del conjunto.

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{N}} \tag{6.6}$$

La Ecuación 6.6 indica que la media para 4 mediciones es más precisa por $\sqrt{4} = 2$ que las mediciones individuales de la serie de datos. Con frecuencia se usa el promedio de los resultados para aumentar la precisión. Sin embargo, la mejora que se logra con el promedio es limitada, debido a la dependencia de la raíz cuadrada, como se vio en la Ecuación 6.6. Por ejemplo, para aumentar la precisión en un factor de 10, se requiere 100 veces más medidas. Cuando es posible, resulta mejor disminuir s que seguir promediando un mayor número de resultados, ya que s_m es directamente proporcional a s, y sólo inversamente proporcional a la *raíz cuadrada de N*. En algunas ocasiones, se puede disminuir la desviación estándar si se aumenta la precisión en las operaciones individuales, se cambia el procedimiento o se usan herramientas de medida más precisas.

[3] En la mayoría de los casos, los dos o tres primeros dígitos son idénticos en una serie de datos. Como una alternativa para no utilizar la Ecuación 6.4, estos dígitos idénticos se omiten y se utilizan los restantes en la Ecuación 6.5. Por ejemplo, la desviación estándar para los datos del Ejemplo 6.1 podría quedarse como 0.052, 0.056, 0.052 y así sucesivamente (o incluso en 52, 56, 52, etc.).



CÁLCULO DE LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR

En este ejercicio se calcula la desviación estándar, la varianza y la desviación estándar relativa de dos series de datos. Se inicia con la hoja de cálculo y los datos del ejercicio del Capítulo 5 con hoja de cálculo. La desviación estándar s se obtiene con la ecuación

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

y la varianza es s^2.

Cálculo de la varianza

Si continúa con el ejercicio de la hoja de cálculo del Capítulo 5, inicie con los datos que aparecen en la pantalla de su computador. De lo contrario, abra el archivo `promedio.xls` del disquete presionando en Archivo/Abrir. Active la celda D1 y escriba

`Deviation^2[↵]`

Ahora la celda activa será la D2 y la hoja de cálculo debe aparecer como sigue:

	A	B	C	D	E
1		Datos	Desviación	Desviación^2	
2		19.4	0.383333		
3		19.5	0.283333		
4		19.6	0.183333		
5		19.8	0.016667		
6		20.1	0.316667		
7		20.3	0.516667		
8					
9					
10					
11	Total	118.7			
12	N	6			
13	Media	19.78333	0.283333		
14					

Ahora escriba

`=C2^2[↵]`

y el valor de la desviación de la celda C2 elevado al cuadrado aparecerá en la celda D2. Copie esta fórmula en las otras celdas de la columna D presionando nuevamente en la celda D2, presione el controlador de relleno y arrástrelo hasta la celda D7. En este momento ya ha calculado el cuadrado de la desviación de cada uno de los datos respecto al valor de la media que se encuentra en la celda B13.

Forma rápida para realizar la suma



Para calcular la variancia se debe calcular la suma de los cuadrados de las desviaciones, por lo tanto, presione en la celda D11 y luego haga clic en el icono Autosuma que se muestra al margen.

SUM =SUM(D2:D10)

	A	B	C	D	E
1		Datos	Desviación	Desviación^2	
2		19.4	0.383333	0.146944	
3		19.5	0.283333	0.080278	
4		19.6	0.183333	0.033611	
5		19.8	0.016667	0.000278	
6		20.1	0.316667	0.100278	
7		20.3	0.516667	0.266944	
8					
9					
10					
11	Total	118.7		=SUM(D2:D10)	
12	N	6			
13	Media	19.78333	0.283333		
14					

El cuadro de líneas discontinuas que se muestra en la figura anterior encierra a la columna de datos desde las celdas D2-D10, que son los datos para la función SUMA de la celda D11 y de la barra de fórmulas. Observe que Excel presupone que usted quiere sumar todos los datos numéricos que aparecen sobre la celda activa y automáticamente completa la fórmula. Cuando usted hace clic en **[↵]**, aparece la suma de los cuadrados de las desviaciones en la celda D11. Como las celdas D8-D10 están en blanco, contribuyen con cero a la suma, por lo que no hay problema si deja la referencia de las celdas D8-D10 en la fórmula. Sin embargo, debe poner atención en las referencias de las celdas en blanco para que no causen dificultades en determinadas circunstancias. Siempre es posible modificar el tamaño del cuadro de tal manera que sólo abarque los datos de interés.

El paso final para calcular la varianza consiste en dividir la suma de los cuadrados de las desviaciones entre el número de grados de libertad, que es $N - 1$. Escriba la fórmula en la celda D12 para efectuar este último cálculo. Antes de hacerlo, escriba la palabra **varianza** en E12. Ahora, presione sobre la celda D12 y escriba

=D11/(B12−1)[↵]

La varianza se calcula y el resultado aparece en la celda. Observe que debe encerrar entre paréntesis la diferencia B12 − 1 para que Excel calcule el número de grados de libertad antes de efectuar la división. Si el número de grados de libertad, B12 − 1, no se encontrara entre paréntesis, Excel dividiría D11 entre B12 y luego le restaría 1, lo cual es incorrecto. Para ver esta cuestión, suponga que D11 = 12 y B12 = 3. Si no se escriben los paréntesis, D11/B12 − 1 = 3, pero, si se escriben, D11/(B12 − 1) = 6. En Excel, el orden de las operaciones matemáticas es muy importante. Recuerde que, al igual que en álgebra, Excel ejecuta la potenciación antes que la multiplicación y la división, y realiza la multiplicación y la división antes que la suma y la resta. Como en este ejemplo, es posible cambiar el orden de las operaciones colocando correctamente los paréntesis. El orden que utiliza Excel para evaluar algunas operaciones matemáticas y lógicas se muestra al margen.

Orden de las operaciones

Orden	Operador	Descripción
1	–	Negación
2	%	Porcentaje
3	^	Potenciación
4	* y /	Multiplicación y división
5	+ y −	Suma y resta
6	=, <, >, <=, >=, <>	Comparación

Cálculo de la desviación estándar

El siguiente paso consiste en calcular la desviación estándar mediante la obtención de la raíz cuadrada de la varianza. Haga clic en D13 y escriba

=SQRT(D12)[↵]

A continuación, presione F13 y escriba

Standard Deviation[↵]

La hoja de trabajo aparecerá como la siguiente:

	A	B	C	D	E	F	G
1		Datos	Desviación	Desviación^2			
2		19.4	0.383333	0.146944			
3		19.5	0.283333	0.080278			
4		19.6	0.183333	0.033611			
5		19.8	0.016667	0.000278			
6		20.1	0.316667	0.100278			
7		20.3	0.516667	0.266944			
8							
9							
10							
11	Total	118.7		0.628333			
12	N	6		0.125667		Varianza	
13	Media	19.78333	0.283333	0.354495		Desviación estándar	
14							

Observe que deliberadamente se dejaron en blanco las celdas E12 y E13. A continuación se utilizan con el objeto de generar las funciones de la varianza y de la desviación estándar en Excel para verificar las fórmulas.

Generación de funciones estadísticas en Excel

Haga clic en la celda E12 y escriba

=VAR(

Ahora presione la celda B2 y arrástrela con el ratón hasta la celda B7, de modo que la hoja de trabajo aparezca como la siguiente:

SUM ▾ X ✓ = =VAR(B2:B7

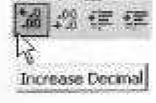
	A	B	C	D	E	F	G
1		Datos	Desviación	Desviación^2			
2		19.4	0.383333	0.146944			
3		19.5	0.283333	0.080278			
4		19.6	0.183333	0.033611			
5		19.8	0.016667	0.000278			
6		20.1	0.316667	0.100278			
7		20.3	0.516667	0.266944			
8			6R x 1C				
9							
10							
11	Total	118.7		0.628333			
12	N	6		0.125667	R(B2:B7	Varianza	
13	Media	19.78333	0.283333	0.354495		Desviación estándar	
14							

Observe que las celdas de referencia B2:B7 aparecen en la celda E12 lo mismo que en la barra de fórmulas. Ahora, suelte el botón del ratón y presione [↵], y la varianza aparece en la celda E12. Si efectuó las operaciones de manera correcta, los valores que aparecen en las celdas D12 y E12 son idénticos.

En este momento, la celda activa debe ser E13. De no ser así, presione en ella y escriba

=STDEV(

Dé un clic y arrastre para destacar las celdas B2:B7 como se hizo antes. Suelte el botón del ratón, haga clic en [↵] y aparecerá la desviación estándar en la celda E13. Los valores calculados en las celdas D13 y E13 deben ser iguales. Es importante observar que las funciones de Excel DESVEST y VAR calculan la **desviación estándar de la muestra** y la **varianza de la muestra**, y no las funciones estadísticas que corresponden a la población. Estas funciones son muy útiles, ya que la muestra siempre será lo suficientemente pequeña para que usted quiera calcular las variables estadísticas de la muestra en lugar de las de la población. Excel también tiene las funciones DESVESTP y VARP que calculan los valores de la desviación estándar y de la varianza de la población completa, respectivamente, las cuales no se deben utilizar para muestras de datos.



Hasta este momento hemos prestado poca atención al número de cifras decimales desplegadas en las celdas. Para controlar el número de cifras decimales de una o varias celdas, destaque la celda (o celdas) seleccionada y presione el botón: Aumentar decimales, que se muestra al margen. Destaque D13:E13 e inténtelo. A continuación presione el icono: Disminuir decimales para invertir el proceso. Excel no tiene idea de cuántas cifras significativas mostrar en una celda; es un aspecto que uno mismo debe controlar. Ahora, disminuya el número de decimales hasta que sólo quede una cifra significativa. Observe que Excel redondea los datos.

Coeficiente de variación o porcentaje de la desviación estándar relativa

El objetivo final de este ejercicio es calcular el coeficiente de variación (CV), también conocido como porcentaje de la desviación estándar relativa (%DER) (vea una explicación sobre este término en la Sección 6B.5). Como se muestra en la Ecuación 6.9, CV viene dado por

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

Haga clic en E14 y escriba

=E13*100/B13[↵]

Ahora presione F13 y escriba CV, %[↵]. La hoja de cálculo debe parecerse a la que se muestra en la página siguiente. Observe que se multiplicó por 100 la relación de las celdas E13/B13, de modo que la desviación estándar relativa se expresa como un porcentaje. Mueva el punto decimal para indicar sólo cifras significativas en CV.

Se ha elaborado una hoja de cálculo para casos generales, la cual se puede utilizar para realizar cálculos estadísticos básicos. Con el objeto de completar esta parte del ejercicio, seleccione una posición adecuada, genere una fórmula que muestre el número de grados de libertad y luego póngale un nombre en la celda adyacente para identificar esta importante variable. Guarde el archivo

	A	B	C	D	E	F	G
1		Datos	Desviación	Desviación^2			
2		19.4	0.383333	0.146944			
3		19.5	0.283333	0.080278			
4		19.6	0.183333	0.033611			
5		19.8	0.016667	0.000278			
6		20.1	0.316667	0.100278			
7		20.3	0.516667	0.266944			
8							
9							
10							
11	Total	118.7		0.628333			
12	N	6		0.125667	0.125667	Varianza	
13	Media	19.78333	0.283333	0.4	0.4	Desviación estándar	
14					1.791887	CV, %	
15							

para un uso futuro en problemas y cálculos de laboratorio. Ahora utilice la hoja de cálculo para verificar los resultados del Ejemplo 6.1. Para borrar los datos de la hoja de trabajo, sólo dé un clic, remarque las celdas B2:B7 y luego presione **[Supr]**. Otra opción es dar un clic en B2 y empezar a escribir los datos. Al final de cada entrada presione **[↵]**. Asegúrese de borrar los datos de las celdas B7:D7.

Como ejercicio final, abra la hoja de cálculo que elaboró en el Capítulo 3 para la determinación gravimétrica de cloruro, al que se le dio el nombre de **grav_cloruro.xls**. Introduzca las fórmulas en las celdas B12-B14 para calcular la media, la desviación estándar y la DER en partes por mil del porcentaje de cloruro en las muestras. En este ejemplo, multiplique por 1000 la desviación estándar relativa en la celda B14. Ajuste el punto decimal en los resultados para mostrar un número adecuado de cifras significativas. La hoja de trabajo siguiente muestra los resultados. Guárdela para que la pueda utilizar como modelo para cálculos de laboratorio.

	A	B	C	D
1	Determinación gravimétrica de cloruro			
2	Muestras	1	2	3
3	Masa del frasco más la muestra, g	27.6115	27.2185	26.8105
4	Masa del frasco menos la muestra, g	27.2185	26.8105	26.4517
5	Masa de la muestra, g	0.3930	0.4080	0.3588
6				
7	Masa de los crisoles con AgCl, g	21.4296	23.4915	21.8323
8	Masa de los crisoles vacíos, g	20.7926	22.8311	21.2483
9	Masa de AgCl, g	0.6370	0.6604	0.5840
10				
11	% de cloruro	40.0947	40.0393	40.2625
12	Medida del % de cloruro	40.1322		
13	Desviación estándar, % de cloruro	0.12		
14	DER, partes por mil	2.90		
15				

6B.4. Fiabilidad de s como medida de precisión

En el Capítulo 7 se describen algunas pruebas estadísticas utilizadas para la prueba de hipótesis, generación de intervalos de confianza para los resultados y rechazo de puntos atípicos. La mayoría de las pruebas utilizan la desviación estándar de la muestra. La probabilidad de que estas pruebas estadísticas proporcionen los resultados correctos aumenta cuando aumenta el grado de confianza de s. A medida que N aumenta en la Ecuación 6.4, s se convierte en una mejor manera de estimar la desviación estándar de la población, σ. Cuando N es mayor que 20, por lo general s es un buen estimador de σ, y para fines prácticos, se puede suponer que estas cantidades son idénticas. Por ejemplo, si las 50 mediciones de la Tabla 6.2 se dividen en 10 subgrupos, cada uno con 5 datos, el valor de s varía mucho de un subgrupo a otro (de 0.0023 a 0.0079 mL), aun cuando el promedio de los valores calculados de s es el promedio de todo el conjunto (0.0056 mL). En cambio, los valores calculados de s para dos subconjuntos de 25 datos cada uno son casi idénticos (0.0054 y 0.0058 mL).

El gran aumento en la fiabilidad de s al aumentar N hace posible obtener una buena aproximación de σ cuando el método de medición no es muy laborioso y se dispone de una muestra suficiente. Por ejemplo, si es necesario medir el pH de muchas disoluciones para una investigación, entonces, es útil evaluar s en una serie de experimentos preliminares. Esta medición es sencilla y sólo se necesita sumergir en la disolución de prueba un par de electrodos previamente enjuagados y secos, y leer el pH en la escala o en la pantalla. Para determinar s, se pueden medir 20 o 30 porciones de una solución amortiguadora (*buffer*) con un pH fijo, siguiendo exactamente el mismo procedimiento. Se puede suponer, por lo regular, que el error aleatorio en esta prueba es el mismo que en las mediciones posteriores. El valor de s calculado con la Ecuación 6.4 es una buena estimación del valor de la población, s.

◀ RETO: elabore una hoja de cálculo que contenga los datos de la Tabla 6.2, y demuestre que s es un mejor estimador de σ cuando N aumenta. También demuestre que s es casi igual a σ para $N > 20$.

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 2 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* se introduce el uso del Paquete de Herramientas Analíticas de Excel para calcular la media, la desviación estándar y otras cantidades. Además, el paquete de Estadística Descriptiva encuentra el error estándar de la media, la mediana, la dispersión, los valores máximo y mínimo y los parámetros que reflejan la simetría del conjunto de datos.

Combinación de datos para aumentar la fiabilidad de s

Si se tienen varios subconjuntos de datos, entonces se puede obtener una mejor estimación de la desviación estándar de la población mediante la combinación de datos que usando sólo los datos de un conjunto. Se tiene que suponer que todas las mediciones tienen la misma fuente de error aleatorio. Por lo general, esta suposición es válida si las muestras tienen una composición semejante y se analizan exactamente de la misma forma. También debe suponerse que las muestras se extraen en forma aleatoria de la misma población y, por lo tanto, tienen un valor común de σ.

La estimación combinada de σ, conocida como $s_{combinada}$, es un promedio ponderado de las estimaciones individuales. Para calcular $s_{combinada}$, se elevan al cuadrado las desviaciones estándar con respecto a la media para cada subconjunto; a continuación se suman los cuadrados de las desviaciones de todos los subconjuntos y se dividen entre el número correspondiente de grados de libertad. La s combinada se obtiene al calcular la raíz cuadrada del resultado. Se pierde un grado de libertad para cada subconjunto. Por lo tanto, el número de

grados de libertad para la s combinada es igual al número total de mediciones menos el número de subconjuntos. La Ecuación 6.7 del Recuadro 6.4 representa la ecuación formal para obtener $s_{combinada}$ para t conjuntos de datos. En el Ejemplo 6.2 se muestra la aplicación de este tipo de cálculo.

RECUADRO 6.4

Ecuación para calcular la desviación estándar combinada

La ecuación para el cálculo de la desviación estándar combinada de varios conjuntos de datos toma la forma

$$s_{combinada} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1}(x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2}(x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3}(x_k - \bar{x}_3)^2 + \cdots}{N_1 + N_2 + N_3 + \cdots - N_t}} \quad (6.7)$$

donde N_1 es el número de datos en la serie 1; N_2 es el número de datos en la serie 2, y así sucesivamente. El término N_t es el número de conjuntos de datos que se agrupan.

EJEMPLO 6.2

Un examen que se practica de manera rutinaria a los enfermos de diabetes es el del nivel de glucosa. Se determinó, durante varios meses, la concentración de glucosa en un paciente con niveles moderadamente altos, utilizando un método analítico espectrofotométrico. Se sometió al paciente a una dieta baja en azúcar, para disminuir los niveles de glucosa. Durante el estudio para determinar la efectividad de la dieta se obtuvieron los resultados siguientes. Calcule una estimación combinada de la desviación estándar del método.

Tiempo	Concentración de glucosa, mg/L	Media de glucosa, mg/L	Suma de los cuadrados de las desviaciones estándar de la media	Desviación estándar
Mes 1	1108, 1122, 1075, 1099, 1115, 1083, 1100	1100.3	1687.43	16.8
Mes 2	992, 975, 1022, 1001, 991	996.2	1182.80	17.2
Mes 3	788, 805, 779, 822, 800	798.8	1086.80	16.5
Mes 4	799, 745, 750, 774, 777, 800, 758	771.9	2950.86	22.2

Número total de mediciones = 24 Total de la suma de los cuadrados = 6907.89

Para el primer mes, la suma de los cuadrados de la penúltima columna se calculó como sigue:

$$\text{Suma de cuadrados} = (1108 - 1100.3)^2 + (1122 - 1100.3)^2 + (1075 - 1100.3)^2 + (1099 - 1100.3)^2 + (1115 - 1100.3)^2 + (1083 - 1100.3)^2 + (1100 - 1100.3)^2 = 1687.43$$

Las demás sumas de los cuadrados se obtuvieron de forma similar. La desviación estándar combinada es

$$s_{combinada} = \sqrt{\frac{6907.89}{24 - 4}} = 18.58 \approx 19 \text{ mg/L}$$

Observe que este valor combinado es una mejor estimación de σ, más que cualquiera de los valores individuales de s de la última columna.



Analizador de glucosa.

Observe que se pierde un grado de libertad por cada una de los cuatro conjuntos de datos. Sin embargo, como quedan 20 grados de libertad, el valor calculado de s puede considerarse una buena estimación de σ.

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 2 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* se presenta una hoja de trabajo para calcular la desviación estándar combinada de los datos del Ejemplo 6.2. Se introduce la función de Excel DESVIA2() para encontrar la suma de los cuadrados de las desviaciones. Como una extensión de este ejercicio, utilice la hoja de trabajo para resolver algunos de los problemas de cálculo de la desviación estándar combinada que aparecen al final de este capítulo. También puede ampliar la hoja de trabajo para anotar más datos dentro de un conjunto de datos, así como un mayor número de conjuntos.

6B.5. Varianza y otras medidas de precisión

Por lo general, los químicos emplean la desviación estándar de la muestra para indicar la precisión de sus datos. Pero también hay otros tres términos para el trabajo analítico.

Varianza (s^2)

La **varianza** es, simplemente, el cuadrado de la desviación estándar. La **varianza de la muestra** s^2 es una estimación de la varianza de la población, σ^2, y viene dada por

La varianza de la muestra s^2 es igual al cuadrado de la desviación estándar de la muestra.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1} = \frac{\sum_{i=1}^{N}(d_i)^2}{N-1} \tag{6.8}$$

Observe que la desviación estándar tiene las mismas unidades que los datos, mientras que la varianza tiene las unidades de los datos al cuadrado. Los científicos tienden a utilizar la desviación estándar como medida de precisión en lugar de la varianza. Es más fácil relacionar la precisión de una medida con la medida misma si las dos tienen las mismas unidades. Como se verá más adelante en este capítulo, la ventaja de utilizar la varianza es que es aditiva en muchas situaciones.

Desviación estándar relativa (DER) y coeficiente de variación (CV)

► La *International Union of Pure and Applied Chemistry* recomienda el uso del símbolo s_r para la desviación estándar relativa de la muestra, y σ_r para la desviación estándar relativa de la población. En las ecuaciones en que se presente duda al usar DER, se utilizará s_r y σ_r.

Con frecuencia los químicos se refieren más a la desviación estándar en términos relativos que en términos absolutos. La desviación estándar relativa se calcula al dividir la desviación estándar entre la media del conjunto de datos. Algunas veces, la desviación estándar relativa, DER, se representa con el símbolo s_r.

$$\text{DER} = s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

El resultado se expresa a menudo en partes por mil o en porcentaje mediante la multiplicación de esta relación por 1000 o por 100%. Por ejemplo,

$$\text{DER en partes por mil} = \frac{s}{\bar{x}} \times 1000 \text{ ppt}$$

El coeficiente de variación, CV, es el porcentaje de la desviación estándar relativa.

A la desviación estándar relativa multiplicada por 100% se la conoce como **coeficiente de variación** (CV).

$$\text{CV} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \qquad (6.9)$$

La desviación estándar relativa proporciona una visión más clara de la calidad de los datos que la desviación estándar absoluta. Por ejemplo, suponga que la desviación estándar de una determinación de cobre es de 2 mg. Si la muestra tiene una media de 50 mg de cobre, el CV para esta muestra es 4% $\left(\frac{2}{50} \times 100\%\right)$. Para una muestra que sólo contiene 10 mg, el CV es 20%.

Dispersión (w)

La **dispersión** es otro término que se utiliza algunas veces para describir la precisión de réplicas o conjunto de resultados. Es la diferencia entre el valor más alto y el valor más bajo del conjunto. Así, la dispersión de datos es (20.3 − 19.4) = 0.9 ppm de Fe en la Figura 5.1.

La dispersión en los resultados para el mes 1 del Ejemplo 6.2 es 1122 − 1075 = 47 mg/L de glucosa.

EJEMPLO 6.3

Para el conjunto de datos del Ejemplo 6.1, calcule (a) la varianza, (b) la desviación estándar relativa en partes por mil, (c) el coeficiente de variación y (d) la dispersión.

En el Ejemplo 6.1 se encuentra que

$$\bar{x} = 0.754 \text{ ppm Pb} \quad \text{y} \quad s = 0.0038 \text{ ppm Pb}$$

(a) $s^2 = (0.0038)^2 = 1.4 \times 10^{-5}$

(b) $\text{DER} = \dfrac{0.0038}{0.754} \times 1000 \text{ ppt} = 5.0 \text{ ppt}$

(c) $\text{CV} = \dfrac{0.0038}{0.754} \times 100\% = 0.50\%$

(d) $w = 0.760 - 0.751 = 0.009$ ppm Pb

6C DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LOS RESULTADOS CALCULADOS

Con frecuencia es necesario estimar la desviación estándar de un resultado calculado a partir de dos o más datos experimentales, donde cada uno tiene una desviación estándar de muestra conocida. Como se muestra en la Tabla 6.4, la forma de hacer estas estimaciones depende del tipo de cálculos empleados. La deducción de las relaciones que se muestran en esta tabla se encuentra en el Apéndice 9.

6C.1. Desviación estándar de una suma o una resta

Considere la suma siguiente:

$$\begin{array}{rl} +0.50 & (\pm 0.02) \\ +4.10 & (\pm 0.03) \\ -1.97 & (\pm 0.05) \\ \hline 2.63 & \end{array}$$

donde los números entre paréntesis son las desviaciones estándar absolutas. Si los signos de las tres desviaciones estándar son por casualidad iguales, la desviación estándar de la suma podría ser tan grande como $+0.02 + 0.03 + 0.05 = +0.10$, o bien, $-0.02 - 0.03 - 0.05 = -0.10$. Por otra parte, podrían combinarse las tres desviaciones estándar para obtener un valor acumulado de cero: $-0.02 - 0.03 + 0.05 = 0$, o bien, $+0.02 + 0.03 - 0.05 = 0$. Sin embargo es más factible que la desviación estándar de la suma se encuentre entre estos dos extremos. La varianza de una suma o de una diferencia es igual a la suma de las varianzas individuales[3]. El valor más probable para la desviación estándar de

◀ La varianza de una suma o de una resta es igual a la *suma* de las varianzas de los números que integran la suma o la resta.

[3] Véase P. R. Bevington y D. K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 2.ª ed., pp. 41-50, Nueva York: McGraw-Hill, 1992.

TABLA 6.4

Propagación de errores en los cálculos aritméticos

Tipo de cálculo	Ejemplo*	Desviación estándar de y[†]	
Sumas y restas	$y = a + b - c$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$	(1)
Multiplicaciones y divisiones	$y = a \times b/c$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$	(2)
Potenciación	$y = a^x$	$\frac{s_y}{y} = x\left(\frac{s_a}{a}\right)$	(3)
Logaritmos	$y = \log_{10} a$	$s_y = 0.434 \frac{s_a}{a}$	(4)
Antilogaritmos	$y = \text{antilog}_{10} a$	$\frac{s_y}{y} = 2.303\, s_a$	(5)

* a, b y c son variables experimentales cuyas desviaciones estándar son s_a, s_b y s_c, respectivamente.

[†] La deducción de estas relaciones se muestra en el Apéndice 9. Los valores para s_y/y son valores absolutos si y es un número negativo.

una suma o de una resta se obtiene al calcular la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las desviaciones estándar absolutas individuales. Por lo tanto, para el cálculo

$$y = a(\pm s_a) + b(\pm s_b) - c(\pm s_c)$$

La varianza de y, s_y^2, viene dada por

$$s_y^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2$$

La desviación estándar del resultado s_y es

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2} \qquad (6.10)$$

Para una suma o una resta, la *desviación estándar absoluta del resultado* es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las *desviaciones estándar absolutas* de los números que integran la suma o la resta.

donde s_a, s_b y s_c son las desviaciones estándar de los tres términos que integran el resultado. Al sustituir las desviaciones estándar del ejemplo, se obtiene

$$s_y = \sqrt{(0.02)^2 + (0.03)^2 + (0.05)^2} = 0.06$$

y se debe informar que la suma es 2.64(±0.06).

6C.2. Desviación estándar de una multiplicación o una división

Considere el siguiente cálculo donde los números entre paréntesis son las desviaciones estándar absolutas:

$$\frac{4.10(\pm 0.02) \times 0.0050(\pm 0.0001)}{1.97(\pm 0.04)} = 0.010406(\pm ?)$$

En este caso, las desviaciones estándar de dos de los números en el cálculo son mayores que el resultado. Es evidente que se necesita una estrategia distinta para la mul-

tiplicación y para la división. Como se muestra en la Tabla 6.4, la *desviación estándar relativa* de un producto o de un cociente está determinada por las *desviaciones estándar relativas* de los números que constituyen el resultado calculado. Por ejemplo, en el caso de

$$y = \frac{a \times b}{c} \qquad [6.11]$$

se obtiene la desviación estándar relativa s_y/y del resultado, sumando los cuadrados de las desviaciones estándar relativas de a, b y c, y calculando la raíz cuadrada de la suma:

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \qquad (6.12)$$

Para una multiplicación o una **división**, la *desviación estándar relativa del resultado* es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las *desviaciones estándar relativas* de los números que se multiplican o se dividen.

Al aplicar esta ecuación a los ejemplos numéricos, se obtiene

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{0.02}{4.10}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{0.0050}\right)^2 + \left(\frac{0.04}{1.97}\right)^2}$$
$$= \sqrt{(0.0049)^2 + (0.0200)^2 + (0.0203)^2} = 0.0289$$

Para terminar el cálculo, se obtiene la desviación estándar absoluta del resultado,

$$s_y = y \times (0.0289) = 0.0104 \times (0.0289) = 0.000301$$

◄ Para obtener la desviación estándar absoluta de un producto o de un cociente, primero se debe obtener la desviación estándar del resultado y luego se multiplica por éste.

por lo que se puede decir que la incertidumbre es de 0.0104(±0.0003). Observe que en el caso de que y sea un número negativo, se utiliza el valor absoluto de s_y/y.

El cálculo de la desviación estándar de un resultado más complejo se muestra en el Ejemplo 6.4.

EJEMPLO 6.4

Calcule la desviación estándar del resultado de

$$\frac{[14.3(\pm 0.2) - 11.6(\pm 0.2)] \times 0.050(\pm 0.001)}{[820(\pm 10) + 1030(\pm 5)] \times 42.3(\pm 0.4)} = 1.725(\pm ?) \times 10^{-6}$$

Primero determine la desviación estándar de la suma y de la diferencia. Para la diferencia, en el numerador,

$$s_a = \sqrt{(0.2)^2 + (0.2)^2} = 0.283$$

y para la suma, en el denominador,

$$s_b = \sqrt{(10)^2 + (5)^2} = 11.2$$

(continúa)

Así, la ecuación se puede volver a escribir como

$$\frac{2.7(\pm 0.283) \times 0.050(\pm 0.001)}{1850(\pm 11.2) \times 42.3(\pm 0.4)} = 1.725 \times 10^{-6}$$

Ahora la ecuación contiene sólo productos y cocientes, por lo que se aplica la Ecuación 6.12. Por lo tanto,

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{0.283}{2.7}\right)^2 + \left(\frac{0.001}{0.050}\right)^2 + \left(\frac{11.2}{1850}\right)^2 + \left(\frac{0.4}{42.3}\right)^2} = 0.017$$

Para obtener la desviación estándar absoluta, se escribe

$$s_y = y \times 0.107 = 1.725 \times 10^{-6} \times 0.107 = 0.185 \times 10^{-6}$$

y la respuesta se redondea a $1.7(\pm 0.2) \times 10^{-6}$.

6C.3. Desviaciones estándar de cálculos exponenciales

Considere la relación

$$y = a^x$$

donde el exponente x se considera libre de incertidumbre. Como se muestra en la Tabla 6.4 y en el Apéndice 9, la desviación estándar relativa de y, que resulta de la incertidumbre de a, es

$$\frac{s_y}{y} = x\left(\frac{s_a}{a}\right) \tag{6.13}$$

Así, la desviación estándar relativa del cuadrado de un número es el doble de la desviación estándar del número, la desviación estándar relativa de la raíz cúbica de un número es la tercera parte de la desviación estándar del número, y así sucesivamente. En los Ejemplos 6.5 y 6.6 se muestran estos cálculos.

EJEMPLO 6.5

La desviación estándar en la medición del diámetro, d, de una esfera es ±0.02 cm. ¿Cuál es la desviación estándar del volumen calculado, V, de la esfera si d = 2.15 cm?

De la ecuación del volumen de una esfera, se tiene

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{2.15}{2}\right)^3 = 5.20 \text{ cm}^3$$

Por lo que se puede escribir

$$\frac{s_V}{V} = 3 \times \frac{s_d}{d} = 3 \times \frac{0.02}{2.15} = 0.0279$$

Entonces, la desviación estándar absoluta de V es

$$s_V = 5.20 \times 0.0279 = 0.145$$

Por lo que

$$V = 5.2\,(\pm 0.1)\ \text{cm}^3$$

EJEMPLO 6.6

El producto de solubilidad K_{ps} para la sal de plata AgX es $4.0\,(\pm 0.4) \times 10^{-8}$. La solubilidad molar de AgX en agua es

$$\text{solubilidad} = (K_{ps})^{1/2} = (4.0 \times 10^{-8})^{1/2} = 2.0 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

¿Cuál es la incertidumbre en la solubilidad calculada de AgX en agua? Al sustituir y = solubilidad, $a = K_{ps}$ y $x = {}^1/_2$ en la Ecuación 6.13, se tiene

$$\frac{s_a}{a} = \frac{0.4 \times 10^{-8}}{4.0 \times 10^{-8}}$$

$$\frac{s_y}{y} = \frac{1}{2} \times \frac{0.4}{4.0} \quad = 0.05$$

$$s_y = 2.0 \times 10^{-4} \times 0.05 = 0.1 \times 10^{-4}$$

$$\text{solubilidad} = 2.0\,(\pm 0.1) \times 10^{-4}\ \text{M}$$

Es importante hacer notar que la propagación del error al elevar un número a una potencia es diferente a la propagación del error en una multiplicación. Por ejemplo, considere la incertidumbre en el cuadrado de $4.0(\pm 0.2)$. Aquí, el error relativo en el resultado (16.0) viene dado por la Ecuación 6.13:

$$\frac{s_y}{y} = 2\left(\frac{0.2}{4}\right) = 0.1, \quad \text{es decir } 10\%$$

Entonces, el resultado es $y = 16(\pm 0.2)$.

Considere ahora el caso en que y es el producto de dos medidas independientes que tienen, por casualidad, valores idénticos, $a_1 = 4.0(\pm 0.2)$ y $a_2 = 4.0(\pm 0.2)$. En este caso, el error relativo del producto $a_1a_2 = 16.0$ está dado por la Ecuación 6.12:

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{0.2}{4}\right)^2 + \left(\frac{0.2}{4}\right)^2} = 0.07, \quad \text{es decir } 7\%$$

Entonces el resultado es $y = 16(\pm 1)$. La explicación de la diferencia entre este resultado y el anterior es que cuando se trata de medidas que son independientes

▶ La desviación estándar relativa de $y = a^3$ no es la misma que la desviación estándar relativa del producto de tres mediciones independientes $y = abc$, donde $a = b = c$.

entre sí, el signo asociado con un error puede ser igual o diferente al signo de otro error. Si son iguales, el error es idéntico al del primer caso, en el que los signos *deben* ser iguales. Por otra parte, si un signo es positivo y el otro negativo, los errores relativos tienden a cancelarse. Por lo tanto, el error probable para el caso de medidas independientes se encuentra entre el máximo (10%) y cero.

6C.4. Desviaciones estándar de logaritmos y antilogaritmos

Las dos últimas entradas de la Tabla 6.4 muestran que, para $y = \log a$,

$$s_y = 0.434\,\frac{s_a}{a} \tag{6.14}$$

y, para y = antilog a,

$$\frac{s_y}{y} = 2.303 s_a \tag{6.15}$$

Por lo tanto, la desviación estándar *absoluta* del logaritmo de un número está determinada por la desviación estándar *relativa* de dicho número; la desviación estándar *relativa* del antilogaritmo de un número está determinada, al contrario, por la desviación estándar *absoluta* del número. En el Ejemplo 6.7 se muestran estos cálculos.

En el Ejemplo 6.7c se muestra que se asocia un error absoluto grande con el antilogaritmo de un número que tiene pocos dígitos después del punto decimal. Esta gran incertidumbre se debe a que los números a la izquierda del punto decimal (la *característica*) sirven sólo para localizar el punto decimal. El gran error en el antilogaritmo es por la incertidumbre, relativamente grande, en la *mantisa* del número (es decir, 0.[illegible]±0.[illegible]).

EJEMPLO 6.7

Calcule las desviaciones estándar absolutas de los resultados de los siguientes cálculos. La desviación estándar absoluta de cada cantidad se muestra entre paréntesis

(a) $y = \log [2.0\ (\pm 0.0[illegible]) \times 10^{-4}] = -3.6990 \pm ?$

(b) $y = \text{antilog}\ [1.20\ (\pm 0.00[illegible])] = 15.849 \pm ?$

(c) $y = \text{antilog}\ [45.[illegible]\ (\pm 0.[illegible])] = 2.5119 \times 10^{45} \pm ?$

(a) En la Ecuación 6.14 puede verse que la desviación estándar *relativa* debe multiplicarse por 0.434:

$$s_y = 0.434 \times \frac{0.02 \times 10^{-4}}{2.00 \times 10^{-4}} = 0.004$$

Por lo que

$$y = \log [2.0\ (\pm 0.0[illegible]) \times 10^{-4}] = -3.69[illegible]\ (\pm 0.00[illegible])$$

6D.1. Cifras significativas

Las cifras significativas en una cantidad son todos los dígitos ciertos más el primer dígito incierto.

A menudo la incertidumbre probable asociada con una medida experimental se indica mediante el redondeo del resultado de modo que sólo contenga **cifras significativas**. Por definición, las cifras significativas en una cantidad son todos los dígitos que se conocen con certeza y el *primer dígito incierto*. Por ejemplo, al leer en la bureta de 50 mL que se muestra en la Figura 6.5, se puede afirmar que el nivel del líquido es mayor que 30.2 mL y menor que 30.3 mL. También se puede estimar el nivel del líquido entre las dos graduaciones aproximadamente a 0.02 mL. Por tanto, empleando el acuerdo de cifras significativas, se podría asegurar que el volumen medido es de 30.24 mL, que tiene cuatro cifras significativas. Observe que los tres primeros dígitos son ciertos, mientras que el último dígito (4) es incierto.

► Reglas para determinar el número de cifras significativas:

1. Omita todos los ceros iniciales.
2. Omita todos los ceros finales a *menos que sigan al punto decimal*.
3. Todos los dígitos restantes, sin olvidar los ceros entre dígitos distintos no cero, son significativos.

El cero puede ser significativo o no según su ubicación en el número. Un cero rodeado por otros dígitos siempre es significativo (como en 30.24 mL) debido a que se lee directamente y con certeza en la graduación o pantalla de un instrumento. En cambio, los ceros que sitúan sólo el punto decimal no son significativos. Si escribe 30.24 mL como 0.03024 L, el número de cifras significativas es el mismo. La única función del cero anterior al 3 es localizar el punto decimal, por lo que no es significativo. Los ceros al final pueden ser significativos o no. Por ejemplo, si el volumen de un vaso se expresa como 2.0 L, la presencia del cero indica que el volumen se conoce hasta unas décimas de litro, por lo que tanto el 2 como el cero son cifras significativas. Si este mismo volumen se expresa como 2000 mL, la situación puede ser confusa. Los dos últimos ceros no son significativos debido a que la incertidumbre sigue siendo de unas décimas de litro o de algunas centésimas de mililitro. En estos casos, para seguir la utilización de cifras significativas, se emplea la notación científica y el volumen se expresa como 2.0×10^3 mL.

6D.2. Cifras significativas en los cálculos numéricos

Debe tenerse cuidado al determinar el número adecuado de cifras significativas en el resultado de una combinación aritmética de dos o más números[4].

Sumas y restas

El número de cifras significativas se determina por simple inspección visual en las sumas y las restas. Por ejemplo, en la expresión

$$3.4 + 0.020 + 7.31 = 10.730 \quad \text{(se redondea a 10.7)}$$

el segundo y tercer decimales en la respuesta no pueden ser significativos porque 3.4 es incierto en el primer decimal. Por lo tanto, el resultado debe redondearse a 10.7. Observe que el resultado contiene tres dígitos significativos a pesar de que dos de los datos tienen sólo dos cifras significativas.

► Para evitar confusiones al determinar si los últimos ceros son significativos, exprese los datos en notación científica.

Productos y cocientes

Una regla práctica que se recomienda para la multiplicación y la división señala que la respuesta se redondea de tal manera que contenga el mismo número de dí-

[4] Véase un análisis más amplio de cifras significativas en L. M. Schwartz, *J. Chem. Educ.*, **1985**, *62*, 693.

gitos significativos que el número original con menos cifras significativas. Desafortunadamente, este procedimiento ocasiona con frecuencia un redondeo incorrecto. Por ejemplo, considere los dos cálculos

$$\frac{24 \times 4.52}{100.0} = 1.08 \quad \text{y} \quad \frac{24 \times 4.02}{100.0} = 0.965$$

Según la regla, la primera respuesta debería redondearse a 1.1 y la segunda a 0.96. Sin embargo, si se supone que hay una unidad de incertidumbre en el último dígito de cada número del primer cociente, las incertidumbres relativas asociadas con cada uno de ellos son 1/24, 1/452 y 1/1000. Debido a que la primera incertidumbre relativa es mucho mayor que las otras dos, la incertidumbre relativa en el resultado también es de 1/24, por lo que la incertidumbre absoluta es

$$1.08 \times \frac{1}{24} = 0.045 \approx 0.04$$

Por el mismo razonamiento, la incertidumbre absoluta de la segunda respuesta viene dada por

$$0.965 \times \frac{1}{24} = 0.040 \approx 0.04$$

Por tanto, el primer resultado debe redondearse a tres cifras significativas, es decir, 1.08, pero el segundo sólo a dos, así 0.96.

◀ Una regla práctica señala que para las sumas y las restas el resultado debe contener el mismo número de decimales que el número que tiene la *menor* cantidad de decimales.

◀ Cuando se suman o se restan números en notación científica, exprese los números en la misma potencia de diez. Por ejemplo,

$$\begin{array}{rcr} 2.432 \times 10^6 &=& 2.432 \times 10^6 \\ +6.512 \times 10^4 &=& +0.06512 \times 10^6 \\ -1.227 \times 10^5 &=& \underline{-0.1227 \times 10^6} \\ && 2.37442 \times 10^6 \end{array}$$

(se redondea a 2.374×10^6)

◀ Para la multiplicación y la división, el eslabón más débil es la cantidad de *cifras significativas* del número que tenga la menor cantidad de cifras significativas. *Utilice esta regla práctica con cuidado.*

Logaritmos y antilogaritmos

Ponga cuidado especial al redondear los resultados de los cálculos en los que intervengan logaritmos. Las siguientes reglas se aplican en la mayoría de los casos[5]. Estas reglas se muestran en el Ejemplo 6.8.

1. En el logaritmo de un número deben conservarse tantos dígitos a la derecha del punto decimal como cifras significativas tenga el número original.
2. En el antilogaritmo de un número deben conservarse tantos dígitos como la cantidad de dígitos a la derecha del punto decimal que tenga el número original.

◀ El número de cifras significativas en la *mantisa*, o dígitos que están a la derecha del punto decimal en un logaritmo, es igual al número de cifras significativas que tiene el número original. Por lo tanto, $(9.57 \times 10^4) = 4.981$. Como 9.57 tiene 3 cifras significativas, hay tres dígitos a la derecha del punto decimal en el resultado.

EJEMPLO 6.8

Redondee los siguientes resultados, de manera que sólo se conserven cifras significativas:
(a) $\log 4.000 \times 10^{-5} = -4.3979400$ y (b) antilog $12.5 = 3.162277 \times 10^{12}$.

(a) De acuerdo con la regla 1, se conservan 4 dígitos a la derecha del punto decimal:

$$\log 4.000 \times 10^{-5} = -4.3979$$

(b) De acuerdo con la regla 2, sólo debe conservase 1 dígito:

$$\text{antilog } 12.5 = 3 \times 10^{12}$$

[5] D. E. Jones, *J. Chem. Educ.*, **1971**, 49, 753.

6D.3. Redondeo de datos

► Para redondear un número que termina con 5 siempre redondéelo de tal manera que el resultado termine con un número par. De esta manera, 0.635 se redondea a 0.64 y 0.625 se redondea a 0.62.

Siempre redondee de manera adecuada los resultados calculados de un análisis químico. Por ejemplo, considere los siguientes resultados de réplicas de una medidas: 61.60, 61.46, 61.55 y 61.61. La media de este conjunto de datos es 61.555 y la desviación estándar es 0.069. Al redondear la media, ¿se toma 61.55 o 61.56? Una buena regla indica que un 5 siempre se redondea al número par más cercano. De esta manera se elimina cualquier tendencia a redondear en una dirección establecida. En otras palabras, hay la misma probabilidad de que el número par más cercano sea el más alto o el más bajo en una situación determinada. De acuerdo con lo anterior, se podría expresar el resultado como 61.56 ± 0.07. Si tuviera razones para dudar de la fiabilidad de la desviación estándar calculada, podría expresar su resultado como 61.6 ± 0.1.

Obsérvese que *raras veces se justifica mantener más de una cifra significativa en la desviación estándar* debido a que ésta ya contiene un error. Para algunos fines especiales, como las incertidumbres de las constantes físicas de los artículos de investigación, podría ser útil mantener dos cifras significativas si hay la certeza de que no se comete un error al incluir un segundo dígito en la desviación estándar. Sin embargo, es importante reconocer que la incertidumbre reside en el primer dígito[6].

6D.4. Expresión de los resultados de cálculos químicos

Cuando se dan a conocer los resultados de los cálculos químicos pueden suceder dos cosas. Si se conocen las desviaciones estándar de los valores que conforman el cálculo final, se aplican los métodos de propagación del error que se analizaron en la Sección 6C y el resultado se redondea para que contenga dígitos significativos. Sin embargo, se pide con frecuencia que se realicen cálculos con datos cuya precisión se indica sólo por la utilización de cifras significativas. En este segundo caso deben hacerse suposiciones de sentido común en lo referente a la incertidumbre de cada número. De aquí que la incertidumbre del resultado final se estima utilizando los métodos presentados en la Sección 6C. Por último, el resultado se redondea de manera que sólo contenga dígitos significativos.

Es particularmente importante no efectuar el redondeo hasta que se haya terminado el cálculo. Con objeto de evitar un error por redondeo se debe llevar, a través de todos los cálculos, por lo menos un dígito adicional además de los dígitos significativos. A este dígito adicional se le denomina algunas veces dígito de «reserva». Las calculadoras modernas tienen generalmente varios dígitos adicionales que no son significativos, por lo que el usuario debe ser cuidadoso para redondear de forma apropiada los resultados finales de modo que sólo se incluyan cifras significativas. En el Ejemplo 6.9 se muestra este procedimiento.

EJEMPLO 6.9

Una muestra de 3.4842 g de una mezcla sólida que contiene ácido benzoico, C_6H_5COOH (122.123 g/mol), se disolvió y se valoró con una base hasta el punto final de fenolftaleína. El ácido consumió 41.36 mL de NaOH 0.2328 M. Calcule el porcentaje de ácido benzoico (HBz) en la muestra.

[6] Más detalles sobre este tema los encontrará en Internet en **http://www.chem.uky.edu/courses/che226/download/CI_for_sigma.html.**

Como se explica en la Sección 13C.3, el cálculo se realiza de la siguiente forma:

$$\%HBz = \frac{41.36\text{ mL} \times 0.2328\,\frac{\text{mmol NaOH}}{\text{mL NaOH}} \times \frac{1\text{ mmol HBz}}{\text{mmol NaOH}} \times \frac{122.123\text{ g HBz}}{1000\text{ mmol HBz}}}{3.842\text{ g de muestra}} \times 100\%$$

$$= 33.749\%$$

Como todas las operaciones son multiplicaciones o divisiones, la incertidumbre relativa del resultado está determinada por las incertidumbres relativas de los datos experimentales. Establezcamos cuáles son estas incertidumbres.

1. La posición del nivel del líquido en una bureta puede estimarse hasta ±0.02 mL (Figura 6.5). Sin embargo, las lecturas inicial y final deben hacerse de manera que la desviación estándar del volumen, s_V, sea

$$s_V = \sqrt{(0.02)^2 + (0.02)^2} = 0.028\text{ mL} \qquad \text{(Ecuación 6.10)}$$

Entonces, la incertidumbre relativa en el volumen s_V/V es

$$\frac{s_V}{V} = \frac{0.028}{41.36} \times 1000\text{ partes por mil} = 0.68\text{ partes por mil}$$

2. Por lo general, la incertidumbre absoluta de una masa obtenida con una balanza analítica será del orden de ±0.0001 g. Por tanto, la incertidumbre relativa del denominador s_D/D es

$$\frac{0.0001}{3.4842} \times 1000\text{ partes por mil} = 0.029\text{ partes por mil}$$

3. Se puede suponer que la incertidumbre absoluta en la molaridad de una reactivo en solución es ±0.0001; por tanto, la incertidumbre relativa en la molaridad de NaOH, s_M/M, es

$$\frac{s_M}{M} = \frac{0.0001}{0.2328} \times 1000\text{ partes por mil} = 0.43\text{ partes por mil}$$

4. La incertidumbre relativa en la masa molar de HBz es varios órdenes de magnitud más pequeña que cualquiera de los tres datos experimentales y no tiene mayor consecuencia. Obsérvese, sin embargo, que se deben conservar suficientes dígitos en el cálculo para que la masa molar aparezca con al menos un dígito más (el dígito de reserva) que cualquiera de los datos experimentales. Por lo tanto, se emplea 122.123 para la masa molar en el cálculo (en este caso se tienen dos dígitos adicionales).
5. No hay incertidumbres relacionadas con 100% y con los 1000 mmoles de HBz, ya que éstos son números exactos.

(continúa)

Al sustituir las tres incertidumbres relativas en la Ecuación 6.12, se obtiene

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{0.028}{41.36}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{3.4842}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{0.2328}\right)^2}$$

$$= \sqrt{(0.68)^2 + (0.029)^2 + (0.43)^2}$$

$$= 8.02 \times 10^{-4}$$

$$s_y = 8.02 \times 10^{-4} \times y = 8.02 \times 10^{-4} \times 33.749 = 0.027$$

Así, la incertidumbre en el resultado calculado es 0.0 % de HBz y se debe expresar el resultado como 33.7 % de HBz o, mejor aún, como 33.7 (±0.0)% de HBz.

► No hay ninguna relación entre el número de dígitos que se observan en una calculadora o en una pantalla de computador y el número verdadero de cifras significativas.

Es necesario remarcar que las decisiones de redondeo son una parte importante de *todos los cálculos* y que tales decisiones *no pueden* basarse en el número de dígitos que aparecen como lectura en un instrumento, en la pantalla del computador o de la calculadora.

TAREAS EN LA RED

WWWWWWWWW
WWWWWWWWWWW
WWWWWWWWWWWWW

El *National Institute of Standards and Technology* (NIST) cuenta con algunas páginas de datos estadísticos en la red para probar los programas. Dirija el navegador a **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, seleccione Web Works y localice la sección del Capítulo 6. Aquí encontrará un vínculo para la página de NIST. Navegue en esta página para ver el tipo de datos disponibles para las pruebas. Dos de las series de datos de NIST se utilizan en los Problemas 6.21 y 6.22. Localice el sitio «Healthcare Standards Roadmap Project.» Describa por qué es necesario el proyecto y el enfoque del NIST.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

6.1. Defina
- *(a) dispersión.
- (b) coeficiente de variación.
- *(c) cifras significativas.
- (d) distribución de Gauss.

6.2. Explique la diferencia entre
- *(a) desviación estándar de la muestra y varianza de la muestra.
- (b) media de la población y media de la muestra.
- *(c) exactitud y precisión.
- (d) error aleatorio y error sistemático.

6.3. Distinga entre
- *(a) el significado de la palabra «muestra» según se utiliza en sentido químico y en sentido estadístico.
- (b) la desviación estándar de la muestra y la desviación estándar de la población.

6.4. ¿Cuál es el error estándar de la media? ¿Por qué es más pequeña la desviación estándar de la media que la desviación estándar de los datos de un conjunto?

***6.5.** A partir de una curva de Gauss de error ¿cuál es la probabilidad de que un resultado de una población se encuentre entre 0 y $+1\sigma$ de la media? ¿Cuál es la probabilidad de que aparezca un resultado que esté entre +1 y $+2\sigma$ de la media?

6.6. A partir de la curva normal de error, encuentre la probabilidad de que un resultado esté fuera de los límites de $\pm 2\sigma$ de la media. ¿Cuál es la probabilidad de que un resultado tenga una desviación de la media más negativo que -2σ?

6.7. Considere los conjuntos siguientes de réplicas de medidas:

*A	B	*C	D	*E	F
3.5	70.24	0.812	2.7	70.65	0.514
3.1	70.22	0.792	3.0	70.63	0.503
3.1	70.10	0.794	2.6	70.64	0.486
3.3		0.900	2.8	70.21	0.497
2.5			3.2		0.472

Para cada conjunto, calcule (a) la media; (b) la mediana; (c) la dispersión; (d) la desviación estándar, y (e) el coeficiente de variación.

6.8. Los valores aceptados para los datos del Problema 6.7 son: *conjunto A, 3.0; conjunto B, 70.05; *conjunto C, 0.830; conjunto D, 3.4; *conjunto E, 70.05; conjunto F, 0.525. Para la media de cada conjunto, calcule: (a) el error absoluto y (b) el error relativo en partes por mil.

6.9. Estime la desviación estándar absoluta y el coeficiente de variación para los resultados de los siguientes cálculos. Redondee cada resultado de manera que sólo contenga cifras significativas. Los números entre paréntesis son las desviaciones estándar absolutas.

*(a) $y = 5.75(\pm 0.03) + 0.833(\pm 0.001) - 8.021(\pm 0.001) = -1.438$

(b) $y = 18.97(\pm 0.04) + 0.0025(\pm 0.0001) + 2.29(\pm 0.08) = 21.2625$

*(c) $y = 66.2(\pm 0.3) \times 1.13(\pm 0.02) \times 10^{-17} = 7.4806 \times 10^{-16}$

(d) $y = 251(\pm 1) \times \dfrac{860(\pm 2)}{1.673(\pm 0.006)} = 129{,}025.70$

*(e) $y = \dfrac{157(\pm 6) - 59(\pm 3)}{1220(\pm 1) + 77(\pm 8)} = 7.5559 \times 10^{-2}$

(f) $y = \dfrac{1.97(\pm 0.01)}{243(\pm 3)} = 8.106996 \times 10^{-3}$

6.10. Estime la desviación estándar absoluta y el coeficiente de variación para los resultados de los siguientes cálculos. Redondee cada resultado de manera que sólo incluya cifras significativas. Los números entre paréntesis son las desviaciones estándar absolutas.

*(a) $y = 1.02(\pm 0.02) \times 10^{-8} - 3.54(\pm 0.2) \times 10^{-9}$

(b) $y = 90.31(\pm 0.08) - 89.32(\pm 0.06) + 0.200(\pm 0.004)$

*(c) $y = 0.0020(\pm 0.0005) \times 20.20(\pm 0.02) \times 300(\pm 1)$

(d) $y = \dfrac{163(\pm 0.03) \times 10^{-14}}{1.03(\pm 0.04) \times 10^{-16}}$

*(e) $y = \dfrac{100(\pm 1)}{2(\pm 1)}$

(f) $y = \dfrac{2.45(\pm 0.02) \times 10^{-2} - 5.06(\pm 0.06) \times 10^{-3}}{23.2(\pm 0.7) + 9.11(\pm 0.08)}$

6.11. Calcule la desviación estándar absoluta y el coeficiente de variación para los resultados de los siguientes cálculos. Redondee cada resultado de manera que sólo incluya cifras significativas. Los números entre paréntesis son las desviaciones estándar absolutas.

*(a) $y = \log[2.00(\pm 0.03) \times 10^{-4}]$

(b) $y = \log[4.42(\pm 0.01) \times 10^{17}]$

*(c) $y = \text{antilog}[1.200(\pm 0.003)]$

(d) $y = \text{antilog}[49.54(\pm 0.04)]$

6.12. Calcule la desviación estándar absoluta y el coeficiente de variación para los resultados de los siguientes cálculos. Redondee cada resultado de manera que sólo aparezcan cifras significativas. Los números entre paréntesis son las desviaciones estándar absolutas.

*(a) $y = [4.73(\pm 0.03) \times 10^{-4}]^3$

(b) $y = [2.145(\pm 0.002)]^{1/4}$

***6.13.** Se midió el diámetro interior de un tanque cilíndrico. El resultado de cuatro medidas fueron 5.4, 5.2, 5.5 y 5.2 m. Las medidas de la altura del tanque fueron 9.8, 9.9 y 9.6 m. Calcule el volumen del tanque en litros y la desviación estándar del resultado.

6.14. En una determinación volumétrica del analito A se obtuvieron los siguientes datos y sus desviaciones estándar:

Lectura inicial de la bureta	0.23 mL	0.02 mL
Lectura final de la bureta	8.76 mL	0.03 mL
Peso de la muestra	50.0 mg	0.2 mg

A partir de los datos, calcule el coeficiente de variación del resultado final para el % de A que se obtiene cuando se utiliza la ecuación siguiente (el peso equivalente se puede manejar como si no tuviera incertidumbre).

$$\%\ A = \text{volumen del valorante} \times \text{peso equivalente} \times 100/\text{peso de la muestra}$$

***6.15.** En el Capítulo 28 se estudia la espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (*Inductively coupled plasma*, ICP). En este método, el número de átomos excitados hasta un nivel de energía determinado es función principalmente de la temperatura. Para un elemento con una energía de excitación E, en joules (J), la señal S de la emisión ICP medida se expresa

$$S = k'e^{-E/kT}$$

donde k' es una constante casi independiente de la temperatura, T es la temperatura absoluta en kelvin (K) y k es la constante de Boltzmann (1.3807×10^{-23} J K^{-1}). Para un ICP de temperatura promedio de 6000 K y para el Cu, con una energía de excitación de 6.12×10^{-19} J, ¿con qué precisión se debe controlar la temperatura del ICP para que el coeficiente de variación en la señal de emisión sea del 1% o menos?

6.16. En el Capítulo 24 se demuestra que la espectrometría cuantitativa de absorción molecular se basa en la ley de Beer, que puede escribirse como

$$-\log T = \varepsilon b c_X$$

donde T es la transmitancia de una solución de un analito X, b es el espesor de la solución absorbente, c_x es la concentración molar de X y ε es una constante determinada experimentalmente. Al medir una serie de soluciones estándar de X, se encontró que el valor de εb fue de $2505(\pm 12)$ M^{-1}; el número entre paréntesis es la desviación estándar absoluta.

En una celda idéntica a la que se utilizó para determinar εb se midió una solución de X de concentración desconocida. Los resultados de varias medidas fueron $T = 0.273, 0.276, 0.268$ y 0.274. Calcule (a) la concentración molar del analito, c_x; (b) la desviación estándar absoluta de c_x y (c) el coeficiente de variación de c_x.

*6.17. El análisis de varias preparaciones de alimentos vegetales para detectar el contenido de ion potasio dio los siguientes datos:

Muestra	Porcentaje de K^+
1	5.15, 5.03, 5.04, 5.18, 5.20
2	7.18, 7.17, 6.97
3	4.00, 3.93, 4.15, 3.86
4	4.68, 4.85, 4.79, 4.62
5	6.04, 6.02, 5.82, 6.06, 5.88

Las preparaciones se tomaron en forma aleatoria de la misma población.

(a) Calcule la media y la desviación estándar s para cada muestra.
(b) Obtenga el valor de $s_{combinada}$
(c) ¿Por qué es ésta una mejor estimación de σ que la desviación estándar de cualquiera de las muestras?

6.18. Se analizaron seis botellas de vino de la misma variedad para determinar el contenido de azúcar residual, y se obtuvieron los siguientes resultados:

Botella	Porcentaje (p/v) de azúcar residual
1	0.99, 0.84, 1.02
2	1.02, 1.13, 1.17, 1.02
3	1.25, 1.32, 1.13, 1.20, 1.12
4	0.72, 0.77, 0.61, 0.58
5	0.90, 0.92, 0.73
6	0.70, 0.88, 0.72, 0.73

(a) Evalúe la desviación estándar s para cada serie de datos.
(b) Combine los datos para establecer una desviación estándar absoluta para el método.

*6.19. Se analizaron, por duplicado, nueve muestras de heroína ilegal, por medio de cromatografía de gases. Se puede suponer que las muestras se tomaron aleatoriamente de la misma población. Agrupe los siguientes datos para establecer una estimación de σ para el procedimiento:

Muestra	Heroína, %	Muestra	Heroína, %
1	2.24, 2.27	6	1.07, 1.02
2	8.4, 8.7	7	14.4, 14.8
3	7.6, 7.5	8	21.9, 21.1
4	11.9, 12.6	9	8.8, 8.4
5	4.3, 4.2		

6.20. Calcule una estimación combinada de σ a partir del siguiente análisis espectrofotométrico de determinar NTA (ácido nitrilotriacético) en agua del río Ohio:

Muestra	NTA, ppb
1	12, 17, 15, 8
2	32, 31, 32
3	25, 29, 23, 29, 26

6.21. Entre a **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/** en la red. En el menú de Chapter Resources seleccione Web Works y elija el Capítulo 6. Encuentre el vínculo con la página de NIST para las medidas de la velocidad de la luz. Después de leer la página haga clic en el vínculo señalado como Data file (*ASCII Format*). La página que observa contiene 100 valores para la velocidad de la luz, medida por E. N. Dorsey, *Transactions of the American Philosophical Society*, **1944**, *34*, pp. 1-110, Tabla 22. Cuando aparezcan los datos en la pantalla, utilice el ratón para seleccionar sólo los 100 valores de la velocidad de la luz y dé un clic en **Edición/Copiar** para tener los datos en el portapapeles. A continuación abra el programa Excel con una hoja de cálculo en blanco y dé otro clic en **Edición/Pegar** para insertar los datos en la columna A. Ahora calcule la media y la desviación estándar, y compare estos valores con los que aparecen cuando elige Certified Values, en la página de NIST de la red. Asegúrese de aumentar el número de dígitos mostrados en su hoja de cálculo para que pueda comparar todos los resultados. Comente cualquier diferencia entre sus resultados y los valores certificados. Sugiera las explicaciones posibles de las diferencias.

6.22. **Problema de alto grado de dificultad.** Diríjase a **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/** en la red. Seleccione Web Works en el menú de Chapter Resources y elija el Capítulo 6. Busque el vínculo con la página de NIST que contiene la masa atómica de la plata, según L. J. Powell, T. J. Murphy y J. W. Gramlich, «The Absolute Isotopic Abundance & Atomic Weight of a Reference Sample of Silver», *NBS Journal Research*, **1982**, *87*, pp. 9-19. La página contiene 48 valores para la masa atómica de la plata: 24 se determinaron con un instrumento y 24, con otro.

(a) Primero importe los datos. Cuando aparezcan los datos en la pantalla, elija **File/Save As...**, y aparecerá el nombre del archivo: Ag_Atomic_Wt.dat. Presione en Save. A continuación inicie Excel, presione en **Archivo/Abrir**, asegúrese de que en la casilla de Tipo de archivo, aparezca Todos los archivos(*.*). Busque Ag_Atomic_Wt.dat, resalte el nombre del archivo y dé un clic en Abrir. Después de que aparezca el cuadro para importar textos, marque en Delimitados y luego en Siguiente. En la ventana que sigue, asegúrese de que sólo esté marcado el cuadro correspondiente a Espacio y baje hasta el final del archivo para asegurarse de que Excel prepare líneas verticales para separar las dos columnas de los datos de masas atómicas; luego elija Terminar. Los datos deben aparecer en la hoja de cálculo. Los datos de los 60 primeros renglones aparecen desorganizados, pero inicie con el renglón 61; los datos de la masa atómica aparecerán en dos columnas de la hoja de cálculo.

(b) Ahora, calcule la media y la desviación estándar de los dos conjuntos de datos. También calcule el coeficiente de variación para cada conjunto.

(c) A continuación calcule la desviación estándar combinada de las dos series de datos y compare el valor que obtuvo con el valor para la desviación estándar residual certificada que aparece al dar un clic en Certified Values de la página web. Asegúrese de aumentar el número de dígitos en la hoja de cálculo para poder comparar todos los resultados.

(d) Compare su suma de los cuadrados de las desviaciones estándar respecto de las dos medias obtenidas con el valor de NIST con la suma de cuadrados certificado (con instrumento). Comente cualquier diferencia que encuentre entre sus resultados y los valores certificados y sugiera las razones que expliquen las diferencias.

(e) Compare los valores de la media de los dos conjuntos de datos para la masa atómica de la plata con el valor aceptado actualmente. Suponga que el valor aceptado en la actualidad es el valor verdadero y determine el error absoluto y el porcentaje del error relativo.

CAPÍTULO 7

Tratamiento y evaluación de datos estadísticos

Las consecuencias de cometer errores en pruebas estadísticas se pueden comparar con las consecuencias de errores en procedimientos judiciales. La fotografía adjunta, *The Holdout* de Norman Rockwell, está tomada de la primera plana de la edición del periódico *Saturday Evening Post* correspondiente al 14 de febrero de 1959. Uno de los 12 miembros de un jurado no está de acuerdo con los demás, quienes intentan convencerle. Es posible cometer dos tipos de errores en la sala del jurado: condenar a un inocente o poner en libertad a un culpable. Encontrar culpable a un inocente es más grave que absolver a un culpable en los sistemas judiciales de muchos países.

De manera similar, con pruebas estadísticas para determinar si dos cantidades son una misma es posible cometer dos tipos de errores. Error tipo I si se rechaza la hipótesis de que dos cantidades son una misma cuando resultan estadísticamente idénticas y error tipo II en el caso de aceptar que son una misma sin que sean estadísticamente idénticas. Las características de estos errores en las pruebas estadísticas así como las formas para minimizarlos se tratan entre los temas de este capítulo.



American Illustrators Gallery, NYC. © 2003 National Museum of [illegible]

Los científicos usan cálculos estadísticos para afinar sus juicios concernientes a la calidad de las mediciones experimentales. En este capítulo se consideran varias de las aplicaciones más comunes de las pruebas estadísticas al tratamiento de resultados analíticos. Entre dichas aplicaciones se encuentran las siguientes.

1. Definir un intervalo numérico en torno a la media de un conjunto de réplicas de resultados analíticos, intervalo dentro del cual se espera, con una cierta probabilidad, que esté la media poblacional. A este intervalo se lo denomina **intervalo de confianza** (IC). Guarda relación con la desviación estándar de la media.
2. Determinar el número de medidas necesario para garantizar que una media experimental cae dentro de un cierto intervalo con un nivel de probabilidad dado.
3. Estimar la probabilidad de que (a) una media experimental y un valor verdadero o (b) dos medias experimentales sean diferentes; es decir, si la diferencia es real o simplemente se debe a un error aleatorio. Esta prueba reviste especial importancia en el caso de identificar errores sistemáticos en un método y determinar si dos muestras provienen de la misma fuente o no.
4. Determinar con un nivel de probabilidades dado si difiere la precisión de dos conjuntos de medidas.

5. Comparar las medias de más de dos muestras para determinar si la diferencia entre las medias es real o deriva de errores aleatorios. Este proceso se llama **análisis de la varianza**.
6. Decidir con una cierta probabilidad si un claro valor atípico en un conjunto de réplicas de medidas es el resultado de un gran error y, por consiguiente, se puede rechazar, o si se trata de una parte legítima de la población que debe retenerse en el cálculo de la media del conjunto.

7A INTERVALOS DE CONFIANZA

En la mayor parte de las situaciones relacionadas con análisis químicos es imposible determinar el valor verdadero de la media μ, ya que se requerirían muchísimas medidas (cerca de infinitas). Sin embargo, la estadística permite establecer un intervalo en torno a una media $\bar{x}$, determinada experimentalmente, dentro del cual se espera, con una cierta probabilidad, que esté incluida la media poblacional μ. Éste se denomina **intervalo de confianza**, y sus límites, **límites de confianza**. Por ejemplo, podría afirmarse que se tiene el 99% de probabilidad de que la media poblacional verdadera de un conjunto de medidas de potasio se ubique en el intervalo 7.25% ± 0.15% K. Así pues, la media debería estar en el intervalo 7.10-7.40% K con probabilidad de 99%.

El **intervalo de confianza** de la media son los valores dentro de los cuales se espera que esté la media poblacional μ con una probabilidad dada.

La amplitud del intervalo de confianza, que se calcula a partir de la desviación estándar muestral, depende de cómo se estime la desviación estándar poblacional σ a partir de la desviación estándar muestral s. Si s es una buena aproximación de σ, el intervalo de confianza puede ser significativamente menor que cuando la estimación de σ se basa sólo en los valores de unas cuantas medidas.

7A.1. Determinación del intervalo de confianza cuando se conoce σ o s es una buena estimación de σ

En la Figura 7.1 se muestra un conjunto de cinco curvas de error normales. En cada una de ellas, la frecuencia relativa se muestra como una función de la cantidad z (Ecuación 6.2, página 114), que es la desviación de la media *dividida entre la desviación estándar poblacional*. Las áreas sombreadas en cada gráfica se ubican entre los valores $-z$ y $+z$, que se indican a la izquierda y derecha de las curvas. Los números en las áreas sombreadas son porcentajes del área total bajo la curva que se incluyen en estos valores de z. Por ejemplo, como se muestra en la curva (a), el 50% del área bajo cualquier curva de Gauss se localiza entre -0.67σ y $+0.67\sigma$. En el caso de las curvas (b) y (c), se observa que el 80% del área total se sitúa entre -1.28σ y $+1.28\sigma$, y el 90%, entre -1.64σ y $+1.64\sigma$. Relaciones como éstas permiten definir un intervalo de valores, en torno a un resultado de medida, dentro del cual es posible que, según una probabilidad dada, se localice la media verdadera, *siempre y cuando se tenga una estimación razonable de σ*. Por ejemplo, si se cuenta con un resultado x de un conjunto de datos con desviación estándar σ, se podría suponer que en 90 de cada 100 casos la media verdadera μ se encuentra en el intervalo $x \pm 1.64\sigma$ (Figura 7.1c). Tal probabilidad se llama **nivel de confianza** (NC). En el ejemplo de la Figura 7.1c, el nivel de confianza es 90%, y el intervalo de confianza, -1.64σ a $+1.64\sigma$. La probabilidad de que un resultado esté *fuera* del intervalo de confianza suele llamarse **nivel de significación** o **nivel de significancia**.



El **nivel de confianza** es la probabilidad de que la media verdadera se ubique en un intervalo dado. Suele expresarse como porcentaje.

Si se efectúa una sola medida x de una distribución con s conocida, se podría afirmar que la media verdadera debe estar en el intervalo $x \pm z\sigma$ con una proba-

bilidad que depende de z. Esta probabilidad es 90% con $z = 1.64$, 95% con $z = 1.96$ y 99% con $z = 2.58$, como se muestra en la Figura 7.1c, d y e. Se obtiene una expresión general del intervalo de confianza de la media verdadera con base en la medida de un solo valor x al reordenar la Ecuación 6.2. (Recuerde que z puede tener valor positivo o negativo.) Por lo tanto, se tiene:

$$\text{IC de } \mu = x \pm z\sigma \tag{7.1}$$

TABLA 7.1

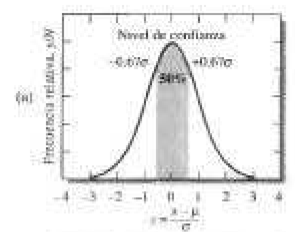
Niveles de confianza con diversos valores de z

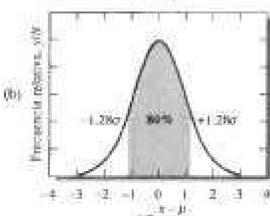
Nivel de confianza, %	z
50	0.67
68	1.00
80	1.28
90	1.64
95	1.96
95.4	2.00
99	2.58
99.7	3.00
99.9	3.29

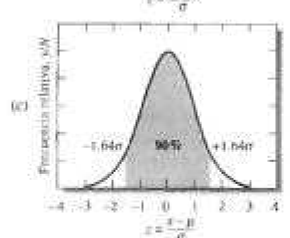
TABLA 7.2

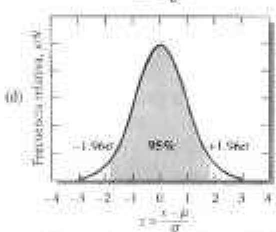
Tamaño del intervalo de confianza como función del número de medidas promediadas

Número de medidas promediadas	Tamaño relativo del intervalo de confianza
1	1.00
2	0.71
3	0.58
4	0.50
5	0.45
6	0.41
10	0.32









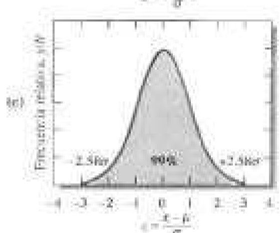


Figura 7.1. Áreas bajo una curva de Gauss para diversos valores de $\pm z$. (a) $z = \pm 0.67$; (b) $z = \pm 1.29$; (c) $z = \pm 1.64$; (d) $z = \pm 1.96$; (e) $z = \pm 2.58$.

No obstante, son pocos los casos en que se estima la media verdadera con una sola medida. En su lugar, se usa la media experimental $\bar{x}$ de N medidas como una mejor estimación de μ. En este caso, se sustituye x en la Ecuación 7.1 con $\bar{x}$ y σ con el error estándar de la media, $\sigma/\sqrt{N}$. En otras palabras:

$$\text{IC de } \mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \tag{7.2}$$

Los valores de z con diversos niveles de confianza se muestran en la Tabla 7.1, y el tamaño relativo del intervalo de confianza como función de N, en la Tabla 7.2. Los Ejemplos 7.1 y 7.2 contienen cálculos de límites e intervalos de confianza para una muestra.

EJEMPLO 7.1

Determine los intervalos de confianza al 80% y 95% de: (a) el primer valor (1108 mg/L de glucosa) en el Ejemplo 6.2 (pág. 126), y (b) el valor medio (1100.3 mg/L) del mes 1 en el mismo ejemplo. Suponga que en ambos casos $s = 19$ es una buena estimación de σ.

(a) Con base en la Tabla 7.1, se ve que $z = 1.28$ y 1.96 para los niveles de confianza al 80% y 95%, respectivamente. Así, en la Ecuación 7.1, se tiene:

$$80\% \text{ IC} = 1108 \pm 1.28 \times 19 = 1108 \pm 24.3 \text{ mg/L}$$

$$95\% \text{ IC} = 1108 \pm 1.96 \times 19 = 1108 \pm 37.2 \text{ mg/L}$$

(continúa)

Según estos cálculos, podemos concluir que existen probabilidades de 80% de que μ, la media poblacional (y, *en ausencia de error determinado*, el valor verdadero) se ubique en el intervalo de 1083.7 a 1132.3 mg/L de glucosa. Por extensión, hay una probabilidad de 95% de que μ esté en el intervalo entre 1070.8 y 1145.2 mg/L.

(b) En relación con las siete medidas:

$$80\%\ \text{CL} = 1100.3 \pm \frac{1.28 \times 19}{\sqrt{7}} = 1100.3 \pm 9.2\ \text{mg/L}$$

$$95\%\ \text{CL} = 1100.3 \pm \frac{1.96 \times 19}{\sqrt{7}} = 1100.3 \pm 14.1\ \text{mg/L}$$

Así pues, se tienen probabilidades del 80% de que μ se localice en el intervalo de 1091.1 a 1109.5 mg/L de glucosa, y del 95% de que esté entre 1086.2 y 1114.4 mg/L de glucosa.

EJEMPLO 7.2

¿Cuántas medidas se necesitan en el mes 1 del Ejemplo 6.2 para disminuir el intervalo de confianza del 95% a 1100.3 ± 10.0 mg/L de glucosa?

En este caso, interesa que el término $\pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$ sea igual a ±10.0 mg/L de glucosa.

$$\frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{1.96 \times 19}{\sqrt{N}} = 10.0$$

$$\sqrt{N} = \frac{1.96 \times 19}{10.0} = 3.724$$

$$N = (3.724)^2 = 13.9$$

Se concluye, entonces, que se necesitan 14 medidas para contar con una probabilidad levemente mayor del 95% de que la media poblacional se ubique a ±14 mg/L de la media experimental.

La Ecuación 7.2 indica que el intervalo de confianza de un análisis puede ser de la mitad si se realizan cuatro medidas. Dieciséis medidas lo reducen con un factor de cuatro, y así sucesivamente. Llegamos rápidamente a un punto de rendimientos decrecientes en la obtención de datos adicionales. Aunque se aproveche la ventaja relativamente cuantiosa que se obtiene al promediar de dos a cuatro medidas, pocas veces se cuenta con el tiempo o muestras necesarias para lograr intervalos de confianza más finos a través de medidas duplicadas adicionales.

Es fundamental tener siempre en mente que los intervalos de confianza basados en la Ecuación 7.2 se aplican sólo cuando no hay sesgo y *sólo si se puede suponer que s es una buena aproximación de σ*. Se indica que s es una buena estimación de σ mediante la notación $s \rightarrow \sigma$ (s se aproxima a σ).

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 2 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* se explora el uso de la función INTERVALO.CONFIANZA() de Excel para obtener el intervalo de confianza cuando se conoce s. Allí se obtienen los intervalos de confianza al 80% y 95% para uno y siete resultados.

7A.2. Determinación del intervalo de confianza cuando se desconoce σ

Es frecuente que el tiempo limitado o las muestras disponibles impidan efectuar medidas suficientes para suponer que s es una buena estimación de σ. Cuando esto sucede, un solo conjunto de réplicas de medidas debe proporcionar no sólo una media, sino también una estimación de la precisión. Como ya se indicó, cuando s se calcula a partir de un conjunto de datos pequeños puede ser muy incierta. Por lo tanto, los intervalos de confianza son necesariamente más amplios si se tiene que utilizar un valor de s de una muestra pequeña como estimación de σ.

A fin de explicar la variabilidad de s se usa el parámetro estadístico t, que se define exactamente como z (Ecuación 6.2), salvo que se sustituye s por σ. En el caso de una sola medida cuyo resultado es x, podemos definir t como

◄ La variable estadística t suele llamarse también **t de Student**. Este último es el seudónimo que utilizó W. S. Gossett cuando escribió el ensayo clásico sobre t que apareció en *Biometrika*, **1908**, *6*, 1. Gossett trabajaba en ese entonces para la cervecería Guinness Brewery, donde analizaba estadísticamente los resultados de las determinaciones del contenido de alcohol en los productos de la compañía. Como resultado del trabajo que realizaba descubrió el ahora famoso tratamiento estadístico de pequeños conjuntos de datos. A fin de no revelar secretos industriales de su patrón, Gossett publicó el ensayo con el seudónimo Student.

$$t = \frac{x - \mu}{s} \qquad [7.3]$$

En cuanto a la media de N medidas,

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{N}} \qquad [7.4]$$

Al igual que z en la Ecuación 7.1, t depende del nivel de confianza que interese. Pero t presenta, asimismo, dependencia respecto del número de grados de libertad usados en el cálculo de s. La Tabla 7.3 contiene los valores de t relativos a unos cuantos grados de libertad. Los textos de matemáticas y estadística incluyen tablas más extensas. Note que t se aproxima a z conforme aumenta el número de grados de libertad.

◄ Recuerde que el número de grados de libertad de conjuntos de datos pequeños es igual a $N - 1$, no a N.

El intervalo de confianza de la media $\bar{x}$ de N réplicas de medidas puede calcularse a partir de t mediante una ecuación similar a la Ecuación 7.2:

$$\text{CI para } \mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \qquad [7.5]$$

El uso de la variable estadística t con los intervalos de confianza se ilustra en el Ejemplo 7.3.

Resumen de hoja de cálculo En el último ejercicio del Capítulo 2 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* se utiliza el paquete de Descriptive Statistics (Estadística descriptiva) de la herramienta Análisis de datos, de Excel, para obtener el intervalo de confianza cuando debe usarse la desviación estándar muestral como estimación de s. Se obtiene el intervalo de confianza al 95% para los datos de glucosa del Ejemplo 7.1 de este capítulo.

TABLA 7.3

Valores de t con diversos niveles de probabilidad

Grados de libertad	80%	90%	95%	99%	99.9%
1	3.08	6.31	12.7	63.7	637
2	1.89	2.92	4.30	9.92	31.6
3	1.64	2.35	3.18	5.84	12.9
4	1.53	2.13	2.78	4.60	8.61
5	1.48	2.02	2.57	4.03	6.87
6	1.44	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.42	1.90	2.36	3.50	5.41
8	1.40	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.38	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.37	1.81	2.23	3.17	4.59
15	1.34	1.75	2.13	2.95	4.07
20	1.32	1.73	2.09	2.84	3.85
40	1.30	1.68	2.02	2.70	3.55
60	1.30	1.67	2.00	2.62	3.46
∞	1.28	1.64	1.96	2.58	3.29

EJEMPLO 7.3

Un químico obtiene los datos siguientes sobre el contenido de alcohol, C_2H_5OH (en %), en muestras de sangre: 0.084, 0.089 y 0.079. Calcule el intervalo de confianza al 95% para la media en el supuesto de que (a) los tres resultados son la única indicación de la precisión del método, y (b) con base en la experiencia previa de cientos de muestras se sabe que la desviación estándar del método es $s = 0.005\%$ de C_2H_5OH y es una buena estimación de σ.

(a) $\Sigma x_i = 0.084 + 0.089 + 0.079 = 0.252$

$$\Sigma x_i^2 = 0.007056 + 0.007921 + 0.006241 = 0.021218$$

$$s = \sqrt{\frac{0.021218 - (0.252)^2/3}{3 - 1}} = 0.0050\%\ C_2H_5OH$$

Aquí, $\bar{x} = 0.252/4 = 0.084$. En la Tabla 7.3 se indica que $t = 4.30$ para dos grados de libertad y el nivel de confianza del 95%. Por lo tanto,

$$\text{IC de } 95\% = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = 0.084 \pm \frac{4.30 \times 0.0050}{\sqrt{3}}$$

$$= 0.084 \pm 0.012\%\ C_2H_5OH$$

(b) Puesto que $s = 0.0050\%$ es una buena estimación de σ, se tiene

$$95\%\ \text{CI} = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 0.094 \pm \frac{1.96 \times 0.0050}{\sqrt{3}}$$

$$= 0.084 \pm 0.006\%\ C_2H_5OH$$

Note que el conocimiento cierto de σ disminuye considerablemente el intervalo de confianza. Vea una descripción de los analizadores de alcohol en el aliento (alcoholímetros) en el Recuadro 7.1.

RECUADRO 7.1

Analizadores de alcohol en el aliento (alcoholímetros)

Las determinaciones de alcohol en la calle o en los hogares se realizan habitualmente con instrumentos que miden el contenido de alcohol en el aliento, los conocidos «alcoholímetros». El intercambio gaseoso rápido y la presión de vapor del etanol hacen que la concentración exhalada sea directamente proporcional a los valores de alcohol en sangre. La concentración de alcohol en la sangre se utiliza como criterio para determinar si una persona está bajo la influencia del etanol. En muchos estados de EE.UU., los valores de alcohol en sangre de 0.1% o más se consideran legalmente como intoxicación etílica.

Se utilizan cuatro tipos de estos instrumentos. En algunos, una reacción química entre el etanol y un reactivo ocurre sobre un indicador, lo que produce un cambio de color que guarda relación semicuantitativa con la concentración de etanol. Un segundo tipo se basa en la celda de combustible. En este caso, el etanol se oxida por medios electroquímicos y se obtiene agua y CO_2 en un ánodo de platino selectivo. La reacción de oxidación y la reducción del oxígeno atmosférico en el cátodo producen una corriente proporcional a la concentración de etanol (véanse los principios de la voltametría en el Capítulo 23). Los dispositivos de celda de combustible son pequeños e idóneos como instrumentos portátiles. Su operación no requiere una fuente de energía eléctrica. El tercer tipo se basa en la absorción de la radiación infrarroja (Capítulo 26). Una muestra de aliento se mantiene en una celda de gas por la que pasa radiación infrarroja. La absorbancia de unas cuantas longitudes de onda se usa para cuantificar la cantidad de etanol presente. La longitud de onda primaria detecta el etanol y contaminantes orgánicos. Se usan sólo una o dos longitudes de onda secundarias para detectar las sustancias que interfieren, las cuales sirven luego para corregir la absorción de la longitud de onda primaria. Estos instrumentos requieren una fuente de energía eléctrica y se usan en aplicaciones móviles y fijas. En los métodos más modernos se utiliza un sensor semiconductor. En este caso, el alcohol se adsorbe en la superficie de un semiconductor y se registra el cambio de la conductancia eléctrica, que luego se relaciona con el nivel de alcohol en sangre.

Los dispositivos mencionados son de costo relativamente bajo y uso sencillo, pero para aplicaciones cuantitativas precisas, las limitaciones técnicas los hacen, en la actualidad, inadecuados. Por lo tanto, se orientan sobre todo al uso personal en el hogar o para los controles de automovilistas. Dos de los tipos de alcoholímetros se ilustran en la fotografía adjunta.





Alcoholímetros.

7B AUXILIARES ESTADÍSTICOS DE LAS PRUEBAS DE HIPÓTESIS

Las pruebas de hipótesis son la base de muchas decisiones a nivel científico y en ingeniería. A fin de explicar una observación se propone un modelo hipotético, el cual se pone a prueba experimentalmente para determinar su validez. Si los resultados de los experimentos no sustentan al modelo, se rechaza y se busca una nueva hipótesis. En caso de haber concordancia, el modelo hipotético sirve como base para experimentos adicionales. Una vez que la hipótesis queda sustentada con datos experimentales suficientes se reconoce como teoría útil hasta que se obtengan datos que la refuten.

Los resultados experimentales pocas veces concuerdan con toda exactitud con los que predice el modelo teórico. En consecuencia, los científicos e ingenieros deban juzgar si una diferencia numérica resulta de errores aleatorios inevitables en todas las medidas o de errores sistemáticos. Ciertas pruebas estadísticas son útiles para afinar tales juicios.

En estadística, una **hipótesis nula** plantea que dos o más cantidades observadas son una misma.

En las pruebas de ese tipo se usa una **hipótesis nula**, en la cual se supone que las cantidades numéricas comparadas son, de hecho, una misma. A continuación se usa una distribución de probabilidades para calcular la probabilidad de que las diferencias observadas se deben a un error aleatorio. Suele considerarse cuestionable la hipótesis nula si la diferencia observada es mayor o igual que la que ocurriría al azar en cinco de cada 100 veces (nivel de significación de 0.05), en cuyo caso se juzga que la diferencia es significativa. También pueden utilizarse otros niveles de significación, como 0.01 (1%) o 0.001 (0.1%), según la incertidumbre del juicio. El nivel de significación, si se expresa como fracción, se simboliza a menudo con α. El nivel de confianza (NC) se relaciona con α en forma porcentual, con la fórmula NC $= (1 - \alpha) \times 100\%$.

Entre los ejemplos específicos de pruebas de hipótesis que suelen usar los químicos se encuentran la comparación de (1) la media de un conjunto de datos experimentales frente a lo que se considera el valor verdadero; (2) la media frente a un valor predicho o de corte (umbral), y (3) las medias o desviaciones estándar de dos o más conjuntos de datos. En las secciones siguientes se estudian algunos métodos para realizar tales comparaciones.

7B.1. Comparación entre una media experimental y un valor conocido

Son muchos los casos en que un científico o ingeniero necesita comparar la media de un conjunto de datos frente a un valor conocido. En algunos casos, dicho valor es el verdadero o aceptado con base en experiencias o conocimientos previos. El valor conocido podría ser, en otras situaciones, un valor predicho a partir de la teoría o un valor de umbral que se usa en la toma de decisiones acerca de la presencia o ausencia de un componente. En todos los casos se usa una **prueba de hipótesis** estadística para llegar a conclusiones acerca de la media poblacional μ y su cercanía al valor conocido, que se simboliza μ_0.

Son dos los resultados contradictorios que se consideran en toda prueba de hipótesis. En el primero, la hipótesis nula H_0 afirma que $\mu = \mu_0$. En el segundo, la hipótesis alterna H_a puede expresarse de diversas maneras. Se podría rechazar la hipótesis nula y preferir H_a si μ difiere de μ_0 ($\mu \neq \mu_0$). Otras hipótesis alternas son $\mu > \mu_0$ y $\mu < \mu_0$. Por ejemplo, suponga que nos interesa determinar si la concentración de plomo en el agua de desecho industrial excede el máximo admisible de 0.05 ppm. Entonces, la prueba de hipótesis sería la siguiente:

$$H_0: \mu = 0.05 \text{ ppm}$$

$$H_a: \mu > 0.05 \text{ ppm}$$

Ahora bien, considere en lugar de lo anterior que algunos experimentos realizados durante varios años han permitido determinar que el nivel medio de plomo es de 0.02 ppm. En fecha reciente se efectuaron cambios en los procesos industriales, por lo que se supone que los valores medios de plomo son ahora distintos. Por lo tanto, en esa situación, no interesa saber si son mayores o menores que 0.02 ppm. La prueba de hipótesis se expresaría de la manera siguiente:

$$H_0: \mu = 0.02 \text{ ppm}$$
$$H_a: \mu \neq 0.02 \text{ ppm}$$

Se tiene que seguir un procedimiento de prueba para efectuar la prueba estadística. Los elementos decisivos de tal procedimiento son la formación de una variable estadística de prueba apropiada y la identificación de una región de rechazo. La variable estadística de prueba se formula a partir de los datos que sirven de base para decidir si se acepta o se rechaza H_0. La región de rechazo consiste en todos los valores de la variable estadística de prueba para los cuales se rechaza H_0. La hipótesis nula se rechaza cuando la variable estadística de prueba queda dentro de la región de rechazo. En el caso de pruebas concernientes a una o dos medias, la variable estadística de prueba puede ser la variable estadística z si hay muchas medidas o si se conoce σ. Otra posibilidad es usar la variable estadística t si hay pocas medidasy σ es desconocida. En caso de duda se recurre a la variable estadística t.

Prueba z con muchos muestras

La prueba z es apropiada si se tienen resultados muy numerosos, de modo que s es una buena estimación de σ. El procedimiento utilizado se resume de la siguiente manera:

1. Exprese la hipótesis nula: $H_0: \mu = \mu_0$

2. Forme la variable estadística de prueba: $z = \dfrac{\bar{x} - \mu_0}{\sigma/\sqrt{N}}$

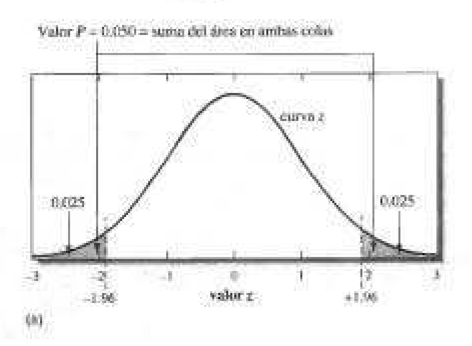
3. Exprese la hipótesis alterna, H_a, y determine la región de rechazo:
Para $H_a: \mu \neq \mu_0$, rechace H_0 si $z \geq z_{crit}$ o si $z \leq -z_{crit}$
Para $H_a: \mu > \mu_0$, rechace H_0 si $z \geq z_{crit}$
Para $H_a: \mu < \mu_0$, rechace H_0 si $z \leq -z_{crit}$

Las regiones de rechazo se ilustran en la Figura 7.2 para el nivel de confianza de 95%. Es importante tener en cuenta que con $H_a: \mu \neq \mu_0$ es posible rechazar los valores positivos o negativos de z que excedan el valor crítico. Esto es lo que se llama **prueba de las dos colas o extremos**. En el caso del nivel de confianza de 95%, la probabilidad de que z sea mayor que z_{crit} es de 0.025 en cada extremo, es decir, 0.05 en total. De aquí que sólo existe la probabilidad del 5% de que un error aleatorio lleve a un valor de $z \geq z_{crit}$ es decir, $z \leq -z_{crit}$. El nivel de significación global es $\alpha = 0.05$. El valor crítico es 1.96 en este caso, de conformidad con la Tabla 7.1.

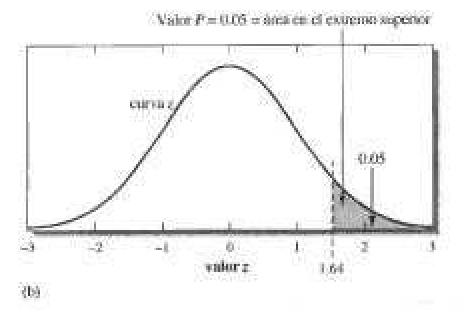
Se dice que se realiza una **prueba de una cola o extremo cuando** $H_a: \mu > \mu_0$. Aquí es posible el rechazo sólo cuando $z \geq z_{crit}$. Ahora bien, en cuanto al nivel de confianza de 95%, interesa que la probabilidad de que z exceda z_{crit} sea mayor de 5% o que la probabilidad total en ambos colas de la curva sea de 10%. El nivel de significación global sería $\alpha = 0.10$, y el valor crítico que se obtiene de la Tabla 7.1

es 1.64. De manera similar, si la hipótesis alterna es $\mu < \mu_0$, el rechazo es factible sólo cuando $z \leq -z_{crit}$. El valor crítico de z es, de nueva cuenta, 1.64 con esta prueba de una cola.

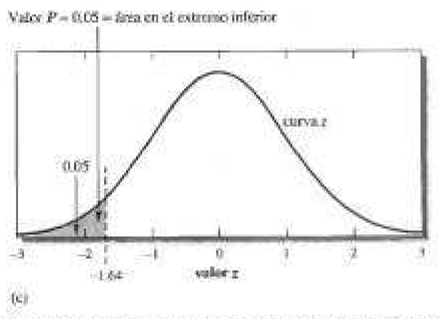
El uso de la prueba z para determinar si la media de 35 valores concuerda con un valor teórico o no, se ilustra en el Ejemplo 7.4.



(a)



(b)



(c)

Figura 7.2. Regiones de rechazo para el nivel de confianza de 95%. (a) Prueba de dos colas para H_a: $\mu \neq \mu_0$. Note que el valor crítico de z es 1.96, como en la Figura 7.1. (b) Prueba de una cola para H_a: $\mu > \mu_0$. Aquí, el valor crítico de z es 1.64, de modo que 95% del área está a la izquierda de z_{crit} y 5%, a la derecha. (c) Prueba de una cola para H_a: $\mu < \mu_0$. En este caso, el valor crítico es una vez más 1.64, por lo que 5% del área está a la izquierda de $-z_{crit}$.

EJEMPLO 7.4

Un grupo de 30 estudiantes determinó que la energía de activación de una reacción química es de 27.7 kcal/mol (valor medio) y la desviación estándar es de 5.2 kcal/mol. ¿Concuerdan estos datos con el valor conocido de 30.8 kcal/mol, (1) al nivel de confianza del 95%, y (2) al nivel de confianza del 99%? Estime la probabilidad de obtener una media igual al valor conocido.

En este caso se tienen valores suficientes, de modo que s debe ser una buena estimación de σ. La hipótesis nula es que $\mu = 30.8$ kcal/mol, y la alterna, que $\mu \neq 30.8$ kcal/mol. Se trata de una prueba de dos colas. Según la Tabla 7.1, $z_{crít} = 1.96$ con el nivel de confianza del 95% y de $z_{crít} = 2.58$ con el nivel de confianza del 99%. La variable estadística de prueba se calcula como sigue:

$$z = \frac{\bar{x} - \mu_0}{\sigma/\sqrt{N}} = \frac{27.7 - 30.8}{5.2/\sqrt{30}} = -3.26$$

Puesto que $z \leq -1.96$, entonces se rechaza la hipótesis nula al nivel de confianza del 95%. Advierta también que como $z \leq -2.58$, se rechaza H_0 al nivel de confianza del 99%. A fin de estimar la probabilidad de obtener un valor medio $\mu = 30.8$ kcal/mol, se debe calcular la probabilidad de obtener un valor z de 3.26. De conformidad con la Tabla 7.1, la probabilidad de tener un valor z tan alto exclusivamente como resultado de un error aleatorio es de tan sólo 0.2%. Todo ello lleva a la conclusión de que la media de los estudiantes difiere en realidad del valor conocido y no es sólo el resultado de un error aleatorio.

Prueba t con muestras poco numerosas

En caso de contar con un pequeño número de resultados se utiliza un procedimiento similar a la prueba z, con la diferencia que se recurre a la variable estadística de prueba t. Aquí, se pone una vez más a prueba la hipótesis nula H_0: $\mu = \mu_0$, donde μ_0 es un valor específico de μ, como sería un valor aceptado, un teórico o uno de umbral. El procedimiento se desarrolla como se muestra a continuación:

1. Exprese la hipótesis nula: H_0: $\mu = \mu_0$
2. Forme la variable estadística de prueba: $t = \dfrac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{N}}$
3. Establezca la hipótesis alterna, H_a, y determine la región de rechazo:
   Para H_a: $\mu \neq \mu_0$, rechace H_0 si $t \geq t_{crít}$ o si $t \leq -t_{crít}$ (prueba de dos colas)
   Para H_a: $\mu > \mu_0$, rechace H_0 si $t \geq t_{crít}$
   Para H_a: $\mu < \mu_0$, rechace H_0 si $t \leq -t_{crít}$

A manera de ejemplo, considere la búsqueda de un error sistemático en un método analítico con el que se estudia una muestra cuya composición se conoce con exactitud. La determinación del analito genera una media experimental que es una estimación de la media poblacional. En el supuesto de que el método analítico no contenga error sistemático, o sesgo, los errores aleatorios generarían la distribución de frecuencias que se muestra en la curva A de la Figura 7.3. El método B tiene un cierto error sistemático, de modo que $\bar{x}_B$, con la que se estima μ_B, difiere del valor aceptado μ_0. El sesgo viene dado por:

$$\text{sesgo} = \mu_B - \mu_0 \tag{7.6}$$

7B.2. Comparación de dos medias experimentales

Es frecuente que los químicos deban juzgar si la diferencia entre las medias de dos conjuntos de datos es real o se debe a un error aleatorio. Los resultados de análisis químicos sirven, en algunos casos, para determinar si dos materiales son idénticos o no. En otros, los resultados se utilizan para decidir si dos métodos analíticos generan los mismos valores, o bien si dos analistas que usan los mismos métodos obtienen las mismas medias. Una generalización de estos procedimientos puede utilizarse para analizar datos emparejados. Es frecuente que los datos se recopilen en pares para eliminar una fuente de variabilidad, ya que de esta manera es fácil conseguir un enfoque en las diferencias existentes entre cada par.

Prueba t para el caso de diferencias entre medias



Simulación en el CD-ROM: Exploración de las relaciones entre medias muestrales, desviaciones estándar y diferencia significativa de la confianza.

La prueba z, estudiada en la sección anterior, puede modificarse para el caso de mediciones muy numerosas en ambos conjuntos, con el objeto de considerar una comparación de dos conjuntos de datos. Lo más frecuente es que ambos conjuntos consten de sólo unos cuantos resultados y deba usarse la prueba t. A manera de ejemplo, suponga que N_1 análisis duplicados del analista 1 generan un valor medio $\bar{x}_1$ y que N_2 análisis del analista 2, obtenidos con el mismo método, generan la media $\bar{x}_2$. La hipótesis nula afirma que las dos medias son idénticas y que la diferencia entre ellas se debe a errores aleatorios. Por lo tanto, se puede escribir H_0: $\mu_1 = \mu_2$. Generalmente, al realizar pruebas de la diferencia entre medias, la hipótesis alterna es H_a: $\mu_1 \neq \mu_2$, por lo que la prueba será de dos colas o extremos. Sin embargo, sería factible poner a prueba H_a: $\mu_1 > \mu_2$ o H_a: $\mu_1 < \mu_2$ en algunas situaciones, y usar una prueba de una cola. Supondremos que se aplica la prueba de dos colas.

Si los datos se recopilaron de la misma manera y ambos analistas fueron cuidadosos, se podría suponer que las desviaciones estándar de ambos conjuntos de datos son similares. Entonces, tanto s_1 como s_2 serían estimaciones de la desviación estándar poblacional σ. A fin de tener una estimación de σ mejor que la obtenida al emplear únicamente s_1 o s_2, se recurre a la desviación estándar combinada (Sección 6B.4). Según la Ecuación 6.6, la desviación estándar de la media del analista 1 viene dada por $s_{m1} = \frac{s_1}{\sqrt{N_1}}$. La varianza de la media del analista 1 es:

$$s_{m1}^2 = \frac{s_1^2}{N_1}$$

De igual modo, la varianza de la media del analista 2 es:

$$s_{m2}^2 = \frac{s_2^2}{N_2}$$

En la prueba t, interesa la diferencia entre las medias, o sea, $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$. La varianza de la diferencia s_d^2 entre las medias viene dada por:

$$s_d^2 = s_{m1}^2 + s_{m2}^2$$

La desviación estándar de la diferencia entre medias se obtiene calculando la raíz cuadrada después de sustituir los valores de s_{m1}^2 y s_{m2}^2 en la ecuación precedente:

$$\frac{s_d}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}$$

Ahora bien, si se supone además que la desviación estándar combinada $s_{combinada}$ es una mejor estimación de σ que s_{m1} o s_{m2}, se escribe:

$$\frac{s_d}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{s^2_{combinada}}{N_1} + \frac{s^2_{combinada}}{N_2}} = s_{combinada}\sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1N_2}}$$

A continuación, se calcula la variable estadística de prueba t con la ecuación:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{combinada}\sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1N_2}}} \tag{7.7}$$

Luego, la variable estadística de prueba se compara frente al valor crítico de t obtenido con la tabla para el nivel de confianza específico que interesa. El número de grados de libertad para calcular el valor crítico de t en la Tabla 7.3 es $N_1 + N_2 - 2$. Se acepta la hipótesis nula si el valor absoluto de la variable estadística de prueba es menor que el valor crítico; además, se ha demostrado que no existe diferencia significativa entre las medias. Cuando el valor de prueba de t es mayor que el crítico, el resultado indica una diferencia significativa entre las medias. La prueba t se utiliza para determinar si dos toneles de vino tienen orígenes distintos en el Ejemplo 7.6.

EJEMPLO 7.6

Se analizó el contenido de alcohol de dos toneles de vino para determinar si sus orígenes son distintos. Seis análisis llevan a establecer que el contenido promedio de etanol del primer tonel es de 12.61%. Cuatro análisis del segundo tonel generan una media de 12.53% de etanol. Los 10 análisis llevan a una desviación estándar combinada $s_{combinada}$ de 0.070%. ¿Indican estos datos diferencias entre los vinos?

La hipótesis nula es H_0: $\mu_1 = \mu_2$, y la hipótesis alterna, H_a: $\mu_1 \neq \mu_2$. En este caso, se utiliza la Ecuación 7.7 para calcular la variable estadística de prueba t:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{combinada}\sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 \times N_2}}} = \frac{12.61 - 12.53}{0.07\sqrt{\frac{6 + 4}{6 \times 4}}} = 1.771$$

El valor crítico de t para el nivel de confianza del 95% y para $10 - 2 = 8$ grados de libertad es 2.31. Puesto que 1771 < 2.31, se acepta la hipótesis nula al nivel de confianza del 95% y se determina que no existe diferencia en el contenido de alcohol de los toneles. La probabilidad de obtener un valor t de 1771 puede calcularse con la función de Excel DISTR.T(), con la cual se tiene DISTR.T(1771,8,2) = 0.11. Por lo tanto, hay más de 10% de probabilidad de que pueda obtenerse un valor tan alto a causa de errores aleatorios.

En el Ejemplo 7.5 no se detectaron diferencias significativas entre los dos toneles al nivel de probabilidad del 95%. Ello equivale a afirmar que μ_1 es igual a μ_2 con un cierto grado de confianza. Pero las pruebas no demuestran que tengan el mismo origen. De hecho, sería posible que uno de los toneles contuviera vino tinto, y el otro, vino blanco. A fin de establecer con probabilidades razonables que

los dos vinos tienen el mismo origen se requerirían pruebas amplias de otras características, como sabor, color, aroma e índice de refracción, así como de su contenido en ácido tartárico, azúcar y elementos traza. Si estas pruebas y otras no revelan diferencias significativas, entonces sería posible juzgar que los dos vinos tienen origen común. En cambio, la identificación de *una sola* diferencia significativa en cualquiera de las pruebas demostraría claramente que los vinos tienen orígenes distintos. En estos términos, el establecimiento de una diferencia significativa en una sola prueba es mucho más relevante que el de la ausencia de diferencias.

La **prueba *t* de dos muestras** debe emplearse si hay razones de peso para creer que las desviaciones estándar de los dos conjuntos de datos son distintas[1]. No obstante, el nivel de significación de esta prueba *t* es solamente aproximado y el número de grados de libertad es más difícil de calcular.

Resumen de hoja de cálculo En el primer ejercicio del Capítulo 3 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* se utiliza Excel para realizar la prueba *t* de comparación de dos medias con la premisa de varianzas iguales de dos conjuntos de datos. Primero se calcula de forma manual el valor de *t* y se compara con el valor crítico obtenido con la función DISTR.T.INV() de Excel. Se obtiene la probabilidad al aplicar la función DISTR.T() del programa. Luego, se utiliza la función PRUEBA.T() de Excel para la misma prueba. Por último, se recurre a Herramientas y se elige Análisis de datos del mismo programa para automatizar la prueba *t* con varianzas iguales.

Parejas de datos

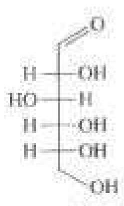
Los científicos e ingenieros suelen usar pares de medidas de una misma muestra para reducir al mínimo las fuentes de variabilidad que no interesan. Por ejemplo, suponga que se comparan dos métodos para determinar glucosa en el suero sanguíneo. El Método A se aplica a muestras de cinco pacientes elegidos al azar, y el Método B, a muestras de otros cinco pacientes. Sin embargo, habría variabilidad a causa de los niveles de glucosa diferentes en cada persona. Una mejor forma de comparar los métodos sería utilizar ambos con las mismas muestras y focalizar el asunto en las diferencias.

En la prueba *t* para parejas de datos se utiliza el mismo tipo de procedimiento que en la prueba *t* normal, salvo que se analizan pares de datos. Ahora, la desviación estándar es la desviación estándar de la diferencia entre las medias. La hipótesis nula es H_0: $\mu_d = \Delta_0$, donde Δ_0 es un valor específico de la diferencia que se intenta probar, frecuentemente cero. El valor de la variable estadística de prueba es:

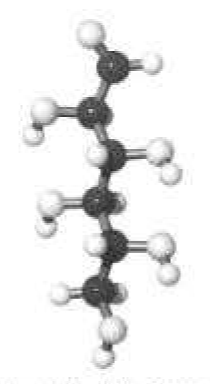
$$t = \frac{\bar{d} - \Delta_0}{s_d/\sqrt{N}}$$

donde $\bar{d}$ es la diferencia promedio igual a $\Sigma d_i/N$. La hipótesis alterna podría ser $\mu_d \neq \Delta_0$, $\mu_d > \Delta_0$, o $\mu_d < \Delta_0$. Esta prueba se ilustra en el Ejemplo 7.7.

[1] Véase más información en J. L. Devore y N. R. Farnum, *Applied Statistics for Engineers and Scientists*, pp. 340-344. Pacific Grove, CA: Duxbury Press at Brooks/Cole Publishing Co., 1999.



Fórmula estructural de la glucosa. $C_6H_{12}O_6$



Modelo molecular de la glucosa.

EJEMPLO 7.7

Un nuevo procedimiento automatizado para determinar glucosa en el suero (Método A) se compara con el método establecido (Método B). Ambas técnicas se aplican al suero de los mismos seis pacientes para eliminar la variabilidad entre ellos. ¿Confirman los resultados siguientes una diferencia entre los métodos para el nivel de confianza del 95%?

	Paciente 1	Paciente 2	Paciente 3	Paciente 4	Paciente 5	Paciente 6
Glucosa con el método A mg/L	1044	720	845	800	957	650
Glucosa con el método B mg/L	1028	711	820	795	935	639
Diferencia mg/L	16	9	25	5	22	11

A continuación, se ponen a prueba las hipótesis apropiadas. Si μ_d es la diferencia verdadera entre los métodos, se pretende probar la hipótesis nula H_0: $\mu_d = 0$ y la hipótesis alterna, H_a: $\mu_d \neq 0$. La variable estadística de prueba es:

$$t = \frac{\bar{d} - 0}{s_d/\sqrt{N}}$$

Con base en la tabla, $N = 6$, $\Sigma d_i = 16 + 9 + 25 + 5 + 22 + 11 = 88$, $\Sigma d_i^2 = 1592$ y $\bar{d} = 14.67$. La desviación estándar de la diferencia s_d viene dada por:

$$s_d = \sqrt{\frac{1592 - \frac{(88)^2}{6}}{6 - 1}} = 7.76$$

y la variable estadística de prueba t es

$$t = \frac{14.67}{7.76/\sqrt{6}} = 4.628$$

De conformidad con la Tabla 7.3, el valor crítico de t es 2.57 para el nivel de confianza del 95% con cinco grados de libertad. Puesto que $t > t_{crít}$, se rechaza la hipótesis nula y se llega a la conclusión de que los dos métodos arrojan resultados distintos.

Advierta que si se promedian simplemente los resultados del Método A ($\bar{x}_A = 836$ mg/L) y los del Método B ($\bar{x}_B = 821.3$ mg/L), la variación considerable de los niveles de glucosa entre los pacientes llevaría a valores altos de s_A (146.5) y s_B (142.7). La comparación de las medias generaría un valor t de 0.176, por lo que se aceptaría la hipótesis nula. Por lo tanto, la variabilidad considerable entre pacientes ocultaría las diferencias entre métodos que interesan. Los pares de datos permiten enfocar tales diferencias.

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 3 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* se utiliza la herramienta Análisis de datos de Excel para aplicar la prueba t para parejas a los datos del Ejemplo 7.7. También se comparan los resultados obtenidos con los que se tendrían sin formar los pares de datos.

7B.3. Errores en las pruebas de hipótesis

La elección de una región de rechazo para la hipótesis nula se efectúa de manera que puedan advertirse fácilmente los posibles errores. Así, para un nivel de confianza del 95% se tiene un 5% de probabilidad de rechazar la hipótesis nula aunque sea verdadera. Ello podría ocurrir si se presenta un resultado inusual que ponga a la variable estadística de prueba z o t en la región de rechazo. El error que se deriva de rechazar H_0 cuando es verdadera se llama **error tipo I**. El nivel de significación α indica la frecuencia con que se rechaza H_0 cuando es verdadera.

Otro tipo de error posible sucede cuando se acepta H_0 siendo falsa y se llama **error tipo II**. La probabilidad de este error se simboliza con β. Ningún procedimiento de prueba garantiza el que no se cometa un error u otro. Las probabilidades de errores resultan de utilizar una muestra de datos para elaborar cuestiones acerca de la población. A primera vista, parecería que reducir el valor de α (a 0.01, en lugar de 0.05) minimizaría la tasa de errores tipo I. Sin embargo, al disminuir esa tasa aumenta la de errores tipo II, ya que guardan relación inversamente proporcional.

El **error tipo I** ocurre cuando se rechaza H_0 pese a ser verdadera. En algunas ciencias, este tipo de error se denomina **falso negativo**. Se presenta un **error tipo II** cuando se acepta H_0 y en realidad es falsa. Algunas veces también se lo llama resultado **falso positivo**.

Es importante, cuando se piensa en los errores en la prueba de hipótesis, determinar las consecuencias de cometer errores tipos I o II. Si los primeros tienen probabilidades mucho mayores de generar consecuencias graves que los segundos, entonces sería razonable elegir un valor de α más pequeño. Por otra parte, en algunas situaciones reviste mucha gravedad un error tipo II, por lo que se usaría un valor más alto de α para mantener bajo control la tasa de errores de este tipo. Por norma general, debe utilizarse el valor α que resulte tolerable para las circunstancias dadas. De esta manera, se garantiza la tasa más baja de errores tipo II y, al mismo tiempo, mantiene la de errores tipo I dentro de límites aceptables.

◄ Las consecuencias de cometer errores en las pruebas de hipótesis se comparan frecuentemente con las que se tienen por errores en los procedimientos judiciales. Así pues, encarcelar a un inocente suele considerarse más grave que dejar libre a un culpable. Si se reduce la probabilidad de encarcelar a inocentes, se aumenta la de que los culpables queden libres.

7B.4. Comparación de precisión

En ocasiones es necesario comparar las varianzas (o desviaciones estándar) de dos poblaciones. Por ejemplo, la prueba t normal requiere que sean iguales las desviaciones estándar de los conjuntos de datos comparados. Otra prueba estadística sencilla, la prueba F, se utiliza para poner a prueba este supuesto, siempre y cuando las poblaciones tengan distribución normal (de Gauss). La prueba F sirve también para comparar dos o más medias (véase Sección 7C) y para el análisis de regresión lineal (Sección 8C.2).

La prueba F se basa en la hipótesis nula de que las dos varianzas poblacionales consideradas son iguales, H_0: $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$. La variable estadística de prueba F, que se define como la razón de las dos varianzas muestrales ($F = s_1^2/s_2^2$), se calcula y compara con el valor crítico de F para un nivel de significación que interese. La hipótesis nula se rechaza cuando la variable estadística de prueba difiere mucho de la unidad.

Los valores críticos de F para el nivel de significación 0.05 se muestran en la Tabla 7.4. Observe que se dan dos grados de libertad, uno relacionado con el numerador y el otro con el denominador. Muchos textos de matemáticas incluyen tablas de valores de F mucho más extensas, con diversos niveles de significación.

La prueba F puede utilizarse con una o dos colas o extremos. En el caso de un extremo, se pone a prueba la hipótesis alterna de que una varianza es mayor que la otra. Por lo tanto, la varianza del procedimiento supuestamente más preciso se coloca en el denominador, y la del procedimiento menos preciso, en el numerador. La hipótesis alterna es H_a: $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$. Los valores críticos de F para el nivel de confianza del 95% se muestran en la Tabla 7.4. En el caso de una prueba de dos extremos, lo que se está probando es si las varianzas son diferentes, H_a: $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$. De ser así, la varianza más grande siempre aparece en el numerador. Esa ubicación arbitraria

hace más incierto el resultado de la prueba, de modo que el nivel de incertidumbre de los valores de F en la Tabla 7.4 se duplica de 5 a 10%. La prueba F se utiliza en el Ejemplo 7.8 para comparar la precisión de medidas.

TABLA 7.4

Valores críticos de F para un nivel de probabilidad del 5% (nivel de confianza del 95%)

Grados de libertad (denominador)	Grados de libertad (numerador) 2	3	4	5	6	10	12	20	∞
2	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.40	19.41	19.45	19.50
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.79	8.74	8.66	8.53
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	5.96	5.91	5.80	5.63
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.74	4.68	4.56	4.36
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.06	4.00	3.87	3.67
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	2.98	2.91	2.77	2.54
12	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.75	2.69	2.54	2.30
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.35	2.28	2.12	1.84
∞	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	1.83	1.75	1.57	1.00

EJEMPLO 7.8

Se sabe, con base en cientos de medidas, que la desviación estándar de un método estándar de determinación del nivel de monóxido de carbono (CO) en mezclas gaseosas es de 0.21 ppm CO. Una modificación de este método genera un valor de s de 0.15 ppm CO para el conjunto de datos combinados, con 12 grados de libertad. Una segunda variante, también con 12 grados de libertad, tiene desviación estándar de 0.12 ppm CO. ¿Cualquiera de las modificaciones es significativamente más precisa que el método original?

En este caso se pone a prueba la hipótesis nula H_0: $\sigma^2_{est} = \sigma^2_1$, donde σ^2_{est} es la varianza del método estándar y σ^2_1 es la varianza del método modificado. La hipótesis alterna es un ensayo de una cola o extremo, H_a: $\sigma^2_1 < \sigma^2_{est}$. Puesto que se afirma una mejoría, las varianzas de las modificaciones se colocan en el denominador. En relación con la primera modificación, se obtiene:

$$F_1 = \frac{s^2_{est}}{s^2_1} = \frac{(0.21)^2}{(0.15)^2} = 1.96$$

y para la segunda se obtiene:

$$F_2 = \frac{(0.21)^2}{(0.12)^2} = 3.06$$

En relación con el procedimiento estándar, s_{est} es una buena estimación de σ, por lo que el número de grados de libertad del numerador se considera como infinito. Con base en la Tabla 7.4, el valor crítico de F para un nivel de confianza del 95% es $F_{crit} = 2.30$.

Puesto que F_1 es menor que 2.30, no se puede rechazar la hipótesis nula en lo concerniente a la primera modificación. Entonces, la conclusión es que la precisión no mejora. En el caso de la segunda modificación $F_2 > 2.30$. En este caso se rechaza la hipótesis nula y la conclusión es que la segunda modificación sí parece generar mayor precisión al nivel de confianza del 95%.

(continúa)

Interesa resaltar que, el caso de preguntarse si la precisión de la segunda modificación es significativamente mejor que la de la primera, la prueba F señala que tiene que aceptarse la hipótesis nula. Dicho de otra manera:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{(0.15)^2}{(0.12)^2} = 1.56$$

En este caso, $F_{crit} = 2.69$. Puesto que $F < 2.69$, se debe aceptar H_0 y concluir que los dos métodos proporcionan una precisión equivalente.

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 3 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* se utilizan dos funciones de Excel para realizar la prueba F. Primero se utiliza la función PRUEBA.F(), con la que se obtiene la probabilidad de que las varianzas de dos matrices no difieran significativamente. Luego, se utiliza la herramienta Análisis de Datos para la misma comparación de varianzas.

7C ANÁLISIS DE LA VARIANZA

Algunos métodos para comparar dos medias muestrales o una media muestral con un valor conocido se describen en la Sección 7B. En esta sección se amplían tales principios para hacer posible la comparación entre dos o más medias poblacionales. Los métodos utilizados para comparaciones múltiples quedan comprendidos en la categoría general de análisis de la varianza, más conocido como **ANOVA**, las siglas de su nombre en inglés. En estos métodos se utiliza una sola prueba para determinar si existe diferencia entre medias poblacionales o no, sin comparaciones de pares de datos, como se hace en la prueba t. Si el ANOVA indica una posible diferencia, es factible utilizar procedimientos de **comparación múltiple** para identificar qué medias poblacionales específicas difieren de las otras. El ANOVA se aprovecha de los **métodos de diseño experimental** para el planteamiento y ejecución de experimentos.

El análisis de la varianza (ANOVA) se usa para verificar si existe o no diferencia entre las medias de tres o más poblaciones.

7C.1. Conceptos del ANOVA

En los procedimientos de ANOVA se detectan diferencias entre medias poblacionales mediante la comparación de las *varianzas*. Al comparar I medias poblacionales, $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \cdots \mu_I$, la hipótesis nula H_0 tiene la forma:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \cdots = \mu_I$$

y la hipótesis alterna H_a es

H_a: al menos dos de las mi son diferentes.

Como aplicaciones habituales en ANOVA se plantean las siguientes cuestiones:

1. ¿Existe alguna diferencia entre los resultados de cinco análisis de determinación del calcio mediante un método volumétrico?
2. ¿Ejercerán influencias distintas cuatro diferentes composiciones de disolventes en el rendimiento de una síntesis química?

3. ¿Son distintos los resultados para la determinación de manganeso con tres métodos analíticos diferentes?
4. ¿Es distinta la fluorescencia de un ion complejo para seis valores de pH distintos?

En cada una de esas situaciones, las poblaciones tienen valores diferentes de una característica común llamada **factor** o, a veces, **tratamiento**. En la determinación de calcio mediante un método volumétrico, el factor de interés es el analista. Los distintos valores del factor de interés se denominan **niveles**. En el ejemplo del calcio se tienen cinco niveles, correspondientes a los analistas del 1 al 5. Las comparaciones entre las diversas poblaciones se efectúan cuando se mide una **respuesta** de cada elemento muestreado. En el caso del calcio, la respuesta es el número de milimoles del elemento que determina cada analista. Los factores, niveles y respuestas de los cuatro ejemplos previos son los siguientes:

Factor	Nivel	Respuesta
Analista	Analistas 1, analista 2, analista 3, analista 4, analista 5	mmol de calcio
Disolvente	Composición 1, composición 2, composición 3, composición 4	Rendimiento de la síntesis (%)
Métodos analíticos	Método 1, método 2, método 3	Concentración de manganeso (ppm)
pH	pH 1, pH 2, pH 3, pH 4, pH 5, pH 6	Intensidad de la fluorescencia

El factor puede considerarse como la variable independiente, y la respuesta, como variable dependiente. En la Figura 7.4 se muestra cómo expresar los datos de ANOVA de los cinco analistas, que determinan el calcio por triplicado.

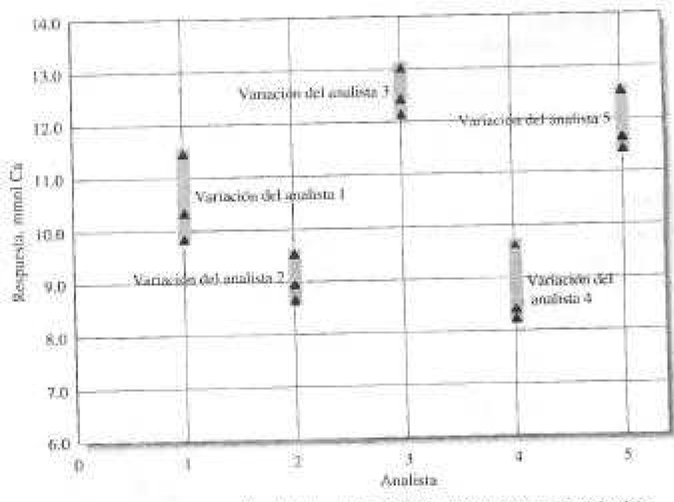


Figura 7.4. Gráfica de los resultados del estudio ANOVA en la determinación del calcio efectuada por cinco analistas. Cada analista realiza la determinación por triplicado. Se considera que el analista es el factor, mientras que los analistas 1 al 5 son los niveles del factor.

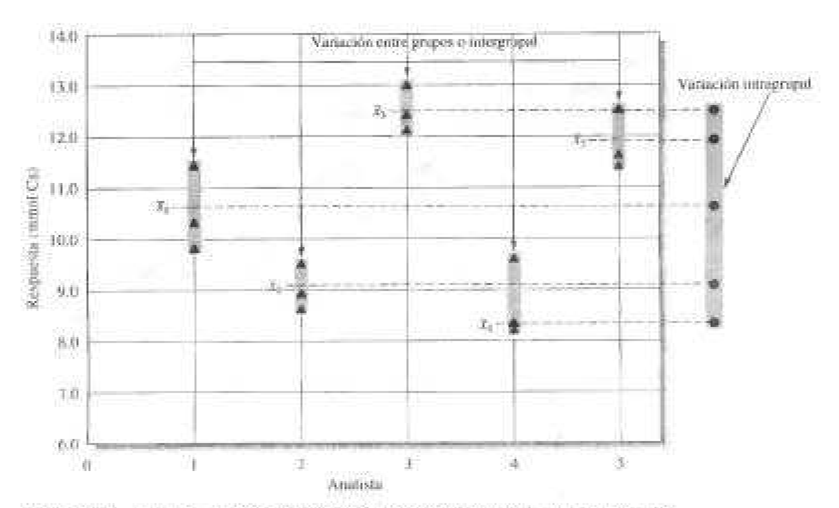


Figura 7.5. Esquema del principio básico del ANOVA. Se considera como grupo a los resultados de cada analista. Los triángulos (▲) indican los resultados específicos, y los círculos (●), las medias. Aquí, la variación entre las medias de los grupos se compara con la variación intragrupal.

El tipo de ANOVA que se muestra en la Figura 7.4 se denomina ANOVA unidireccional o de un factor. Es frecuente que intervengan varios factores, como en un experimento para determinar si el pH y temperatura influyen en la tasa de una reacción química. En tal caso se llama ANOVA bidireccional. Los procedimientos utilizados cuando hay factores múltiples se detallan en textos de estadística[2]. En este libor sólo se considera el ANOVA unidireccional o de un factor.

Considere que los resultados triplicados de cada analista que se presentan en la Figura 7.4 son muestras aleatorias. En el ANOVA, es frecuente que los niveles del factor se llamen grupos. El principio fundamental del ANOVA es comparar la variación entre grupos con la variación intragrupal. En el ejemplo específico, los grupos (niveles del factor) son los analistas, y se trata de comparar la variación entre analistas contra la variación de cada analista. Dicha comparación se ilustra en la Figura 7.5. Si H_0 es verdadera, la variación entre las medias de los grupos es cercana a la variación intragrupal. Cuando H_0 es falsa, la variación entre las medias de grupos es grande si se compara con la variación intragrupal.

◄ El principio básico del ANOVA radica en comparar las variaciones entre diversos niveles del factor (grupos) con aquellas incluidas en cada nivel de factor.

La prueba estadística básica que se utiliza en ANOVA es la prueba F, que se describe en la Sección 7B.4. En este ejemplo, un valor grande de F comparado con el valor crítico de las tablas daría razones para rechazar H_0 y aceptar la hipótesis alterna.

7C.2. ANOVA de un factor

Diversas cantidades revisten importancia para poner a prueba la hipótesis nula H_0: $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \cdots \mu_I$. Las medias muestrales de las I poblaciones son

[2] Véanse, por ejemplo, J. L. Devore y N. R. Farnum, *Applied Statistics for Engineers and Scientists*, pp. 411-464. Pacific Grove, CA: Duxbury Press at Brooks/Cole Publishing Co., 1999; J. L. Devore, *Probability and Statistics for Engineering and the Sciences*, pp. 433-480. Pacific Grove, CA: Duxbury Press at Brooks/Cole Publishing Co., 2000.

$\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \cdots \bar{x}_I$ y las varianzas muestrales, $s_1^2, s_2^2, s_3^2 \cdots s_I^2$. Se trata de estimaciones de los valores poblacionales correspondientes. Además, es posible calcular el gran promedio $\bar{\bar{x}}$, que es el promedio de todos los datos. La gran media se calcula como el promedio ponderado de las medias grupales, como se muestra en la Ecuación 7.8:

$$\bar{\bar{x}} = \left(\frac{N_1}{N}\right)\bar{x}_1 + \left(\frac{N_2}{N}\right)\bar{x}_2 + \left(\frac{N_3}{N}\right)\bar{x}_3 + \cdots + \left(\frac{N_I}{N}\right)\bar{x}_I \quad (7.8)$$

donde N_1 es el número de medidas del grupo 1, N_2 lo es del grupo 2, y así sucesivamente. El gran promedio también se calcula sumando todos los valores de datos y dividiendo la suma entre el número total de medidas, N.

El cálculo de la relación de varianzas necesario en la prueba F requiere obtener otras cantidades, llamadas sumas de los cuadrados:

1. Suma de los cuadrados debidos al factor (SCF):

$$\text{SCF} = N_1(\bar{x}_1 - \bar{\bar{x}})^2 + N_2(\bar{x}_2 - \bar{\bar{x}})^2 + N_3(\bar{x}_3 - \bar{\bar{x}})^2 + \cdots + N_I(\bar{x}_I - \bar{\bar{x}})^2 \quad (7.9)$$

2. Suma de los cuadrados debidos al error (SCE):

$$\text{SCE} = \sum_{j=1}^{N_1}(x_{1j} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2}(x_{2j} - \bar{x}_2)^2 + \sum_{j=1}^{N_3}(x_{3j} - \bar{x}_3)^2 + \cdots + \sum_{j=1}^{N_I}(x_{Ij} - \bar{x}_I)^2 \quad (7.10)$$

Estas dos sumas de cuadrados se usan para obtener las variaciones intergrupal e intragrupal. La suma de los cuadrados de los errores se relaciona con las varianzas grupales mediante la ecuación:

$$\text{SCE} = (N_1 - 1)s_1^2 + (N_2 - 1)s_2^2 + (N_3 - 1)s_3^2 + \cdots + (N_I - 1)s_I^2 \quad (7.11)$$

3. La suma de los cuadrados total (SCT) se obtiene al sumar la SCF y SCE.

$$\text{SCT} = \text{SCF} + \text{SCE} \quad (7.12)$$

La suma total de los cuadrados también puede derivarse de $(N - 1)s^2$, donde s^2 es la varianza muestral de todos los puntos de datos.

La aplicación de los métodos del ANOVA requiere unos cuantos supuestos concernientes a las poblaciones en estudio. En primer lugar, los métodos del ANOVA usuales se basan en el supuesto de varianzas iguales. En otras palabras, se considera que las varianzas de las I poblaciones son idénticas. Dicha premisa se pone a veces a prueba (prueba de Hartley) mediante la comparación de las varianzas máxima y mínima del conjunto con ayuda de la prueba F (Sección 7B.4). Sin embargo, la prueba de Hartley es muy susceptible de desviarse de la distribución normal. Como norma general, la s mayor no debe exceder el doble de la s menor en el caso de que se supongan las varianzas iguales[3]. La transformación de los datos con una nueva variable, como $\sqrt{x}$ o $\log x$, también puede utilizarse para dar varianzas más parecidas a las poblaciones. En segundo lugar, se supone que cada una de las I poblaciones sigue la distribución de Gauss. Si este último supuesto no es verdadero, entonces es posible aplicar procedimientos del ANOVA sin distribuciones.

[3] J. L. Devore, *Probability and Statistics for Engineering and the Sciences*, p. 406. Pacific Grove, CA: Duxbury Press at Brooks/Cole Publishing Co., 2000.

4. Se debe obtener el número de grados de libertad para cada una de las sumas de los cuadrados. La suma de los cuadrados total (SCT) tiene $N - 1$ grados de libertad. Puesto que SCT es la suma de SCF y SCE, el número total de grados de libertad $N - 1$ puede descomponerse en los grados de libertad relacionados con SCF y SCE. Como se comparan I grupos, SCF tiene $I - 1$ grados de libertad. Así se obtienen $N - I$ grados de libertad para SCE. En otras palabras:

$$\begin{aligned} \text{SCT} &= \text{SCF} + \text{SCE} \\ (N - 1) &= (I - 1) + (N - I) \end{aligned}$$

5. Dividiendo las sumas de los cuadrados entre sus grados de libertad correspondientes se obtienen cantidades que son estimaciones de las variaciones intergrupal e intragrupal. Estas cantidades se llaman **valores cuadrados medios** y se definen como:

$$\text{Cuadrado medio debido a niveles del factor} = \text{CMF} = \frac{\text{SCF}}{I - 1} \qquad (7.13)$$

$$\text{Cuadrado medio del error} = \text{CME} = \frac{\text{SCE}}{N - I} \qquad (7.14)$$

La cantidad CME es una estimación de la varianza debida al error (σ_E^2), y la CMF es la estimación de la varianza de error más la varianza intergrupal ($\sigma_E^2 + \sigma_F^2$). Si el factor tiene efecto mínimo, la varianza intergrupal debe ser pequeña en comparación con la varianza de error. Por lo tanto, los dos valores medios de los cuadrados tienen que ser casi idénticos en tales circunstancias. En caso de que el efecto del factor sea significativo, CMF es mayor que CME. La variable estadística de prueba es el valor F, calculado como sigue:

$$F = \frac{\text{CMF}}{\text{CME}} \qquad (7.15)$$

La prueba de la hipótesis se completa al comparar el valor de F recién calculado frente a el valor crítico de la tabla en el nivel de significación α. Se rechaza H_0 si F excede el valor crítico. Es práctica común resumir los resultados del ANOVA en una **tabla ANOVA**, como se muestra a continuación:

Fuente de variación	**Suma de cuadrados (SC)**	**Grados de libertad (gl)**	**Cuadrado medio (CM)**	**Estimaciones del cuadrado medio**	F
Intergrupal (efecto del factor)	SCF	$I - 1$	$\text{CMF} = \frac{\text{SCF}}{I - 1}$	$\sigma_E^2 + \sigma_F^2$	$\frac{\text{CMF}}{\text{CME}}$
Intragrupal (error)	SCE	$N - I$	$\text{CME} = \frac{\text{SCE}}{N - I}$	σ_E^2	
Total	SCT	$N - 1$			

En el Ejemplo 7.9 se muestra una aplicación de ANOVA en la determinación de calcio que realizan cinco analistas. Los datos son los utilizados en las Figuras 7.4 y 7.5.

EJEMPLO 7.9

Cinco analistas obtuvieron los resultados (mmol Ca) de la tabla siguiente al determinar el calcio con un método volumétrico. ¿Difieren significativamente las medias para un nivel de confianza del 95%?

Ensayo núm.	Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4	Analista 5
1	10.3	9.5	12.1	9.6	11.6
2	9.8	8.6	13.0	8.3	12.5
3	11.4	8.9	12.4	8.2	11.4

Es posible obtener, en primer lugar, las medias y desviaciones estándar de cada analista. La media del analista 1 es $\bar{x}_1 = (10.3 + 9.8 + 11.4)/3 = 10.5$ mmol Ca. Las demás medias se obtienen de la misma manera: $\bar{x}_2 = 9.0$ mmol Ca, $\bar{x}_3 = 12.5$ mmol Ca, $\bar{x}_4 = 8.7$ mmol Ca, $\bar{x}_5 = 11.833$ mmol Ca. Las desviaciones estándar se calculan como se explica en la Sección 6B.3. Estos resultados se resumen como se muestra a continuación:

	Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4	Analista 5
Media	10.5	9.0	12.5	8.7	11.833
Desviación estándar	0.818535	0.458258	0.458258	0.781025	0.585947

Posteriormente se calcula la gran media:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{3}{15}(\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \bar{x}_3 + \bar{x}_4 + \bar{x}_5) = 10.507 \text{ mmol Ca}$$

La suma de los cuadrados intergrupal se obtiene con la Ecuación 7.9:

$$\begin{aligned}\text{SCF} &= 3(10.5 - 10.507)^2 + 3(9.0 - 10.507)^2 + 3(12.5 - 10.507)^2 \\ &\quad + 3(8.7 - 10.507)^2 + 3(11.833 - 10.507)^2 \\ &= 33.80267\end{aligned}$$

Note que la SCF se relaciona con $(5 - 1) = 4$ grados de libertad.

La suma de los cuadrados del error es la más sencilla de calcular, a partir de las desviaciones estándar y la Ecuación 7.11:

$$\begin{aligned}\text{SCE} &= 2(0.818535)^2 + 2(0.458258)^2 \\ &\quad + 2(0.458258)^2 + 2(0.781025)^2 + 2(0.585947)^2 \\ &= 4.086667\end{aligned}$$

La suma de los cuadrados del error tiene $(15 - 5) = 10$ grados de libertad.

Ahora, es posible calcular los valores medios de los cuadrados, CMF y CME, según las Ecuaciones 7.13 y 7.14:

$$\text{CMF} = \frac{33.80267}{4} = 8.450667$$

$$\text{CME} = \frac{4.086667}{10} = 0.408667$$

(continúa)

El valor de F obtenido con la Ecuación 7.15 es:

$$F = \frac{8.450667}{0.408667} = 20.68$$

Según la tabla F de la página 162, el valor crítico de F para el intervalo de confianza del 95% con 4 y 10 grados de libertad es 3.48. Puesto que el valor obtenido de F excede de 3.48, se rechaza H_0 para el nivel de confianza del 95% y se llega a la conclusión de que existen diferencias significativas entre los analistas. A continuación se muestra la tabla ANOVA:

Fuente de variación	Suma de cuadrados (SC)	Grados de libertad (gl)	Cuadrado medio (MS)	F
Intergrupal	33.80267	4	8.450667	20.68
Intragrupal	4.086667	10	0.408667	
Total	37.88933	14		

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 3 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se describe el uso de Excel para llevar a cabo procedimientos con ANOVA. Son varias las formas de hacerlo en Excel. La primera es escribir las ecuaciones de esta sección en una hoja de trabajo y utilizar las funciones del programa para realizar los cálculos. La segunda es utilizar Herramientas y elegir Análisis de datos para llevar a cabo automáticamente todo el procedimiento del ANOVA. Los resultados de los cinco analistas del Ejemplo 7.9 se analizan con ambos métodos.

7C.3. ¿Qué resultados son diferentes?

Si el ANOVA señala diferencias significativas, es frecuente interesarse por esta cuestión. ¿Una media es distinta a las otras? ¿Son diferentes todas las medias? ¿Existen dos grupos distintivos en los cuales se localicen las medias? Son varios los métodos para determinar qué medias son significativamente diferentes. Uno de los más sencillos es el método de la **diferencia significativa mínima** (DSM). En él se calcula una diferencia que se juzga como la menor que es significativa. La diferencia entre cada par de medias se compara posteriormente con la DSM para determinar qué medias son distintas.

A continuación se muestra cómo calcular la DSM para igual número de réplicas Ng en cada grupo:

$$\text{DSM} = t\sqrt{\frac{2 \times \text{CME}}{N_g}} \tag{7.16}$$

donde CME es el cuadrado medio del error y el valor de t debe tener $N - I$ grados de libertad. El procedimiento se ilustra en el Ejemplo 7.10.

EJEMPLO 7.10

Determine qué analistas difieren entre sí para el nivel de confianza del 95% con base en los resultados del Ejemplo 7.9.

En primer término tiene que ordenar las medias en orden creciente, así: 8.7, 9.0, 10.5, 11.833 y 12.5. Cada analista llevó a cabo tres determinaciones, de modo que puede utilizar la Ecuación 7.16. Así obtiene un valor de t de 2.23 para el nivel de confianza del 95% con 10 grados de libertad. Al aplicar la Ecuación 7.16 se obtiene

$$\text{DSM} = 2.23\sqrt{\frac{2 \times 0.408667}{3}} = 1.16$$

A continuación, calcule las diferencias entre las medias y compárelas con 1.16. Así por parejas se obtiene:

$$\bar{x}_{\text{máxima}} - \bar{x}_{\text{mínima}} = 12.5 - 8.7 = 3.8 \quad \text{(diferencia significativa)}$$
$$\bar{x}_{\text{2.ª más grande}} - \bar{x}_{\text{mínima}} = 11.833 - 8.7 = 3.133 \quad \text{(significativa)}$$
$$\bar{x}_{\text{3.ª más grande}} - \bar{x}_{\text{mínima}} = 10.5 - 8.7 = 1.8 \quad \text{(significativa)}$$
$$\bar{x}_{\text{4.ª más grande}} - \bar{x}_{\text{mínima}} = 9.0 - 8.7 = 0.3 \quad \text{(diferencia no significativa)}$$

Continúe la prueba con cada par para determinar si existen diferencias. Así llegamos a la conclusión de que los analistas 1, 3 y 5 difieren del analista 4; los analistas 1, 3 y 5, del analista 2; los analistas 3 y 5 del analista 1, y el analista 3 difiere del analista 5.

7D DETECCIÓN DE ERRORES BRUTOS

Existen circunstancias en las que un conjunto de datos contiene un resultado o valor atípico (discordante), que parece estar fuera del intervalo de lo que generarían errores aleatorios en el procedimiento. En general, desechar datos sin una razón se considera inapropiado y, en algunos casos, poco ético. Sin embargo, el **valor atípico** podría ser el resultado de un error bruto o craso no detectado. De aquí que tengamos que idear un criterio para decidir si se conserva o rechaza el punto atípico. La elección de un criterio para rechazar tales resultados está acompañada de peligros. Si la norma es muy estricta, es decir, que resulte muy difícil rechazar un valor atípico, se corre el riesgo de conservar un valor no apropiado causando gran influencia en la media. En caso de establecer un límite muy indulgente y, con ello, hacer que sea fácil rechazar un resultado, es probable que se descarte un valor que por derecho propio es parte del conjunto, con lo que se introduce sesgo en los datos. Aunque no se cuenta con una regla universal para la cuestión de conservar o rechazar, se reconoce por lo general que la prueba Q es un método apropiado para tomar la decisión[4].

7D.1. Prueba o Test Q

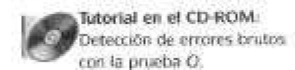
La prueba Q es una prueba sencilla y muy utilizada en la estadística para decidir si se conserva o rechaza un resultado discordante[5]. En esta prueba, se divide el valor

[4] J. Mandel, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2.ª ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving (eds.), Parte I, Vol. 1, pp. 282-289. Nueva York: Wiley, 1978.
[5] R. B. Dean y W. J. Dixon, *Anal. Chem.*, **1951**, *23*, 636.

absoluto de la diferencia del resultado discordante x_q y el valor más cercano a él, x_n, entre la dispersión, w, de todo el conjunto para obtener aí la cantidad Q:

$$Q = \frac{|x_q - x_n|}{w} \tag{7.17}$$

Después, se compara este cociente con los valores críticos $Q_{crít}$ que se muestran en la Tabla 7.5. Si Q es mayor que $Q_{crít}$, el resultado discordante puede rechazarse con el grado de confianza indicado (Figura 7.6).



Tutorial en el CD-ROM: Detección de errores brutos con la prueba Q.

EJEMPLO 7.11

El análisis de una muestra de calcita presenta porcentajes de CaO de 55.95, 56.00, 56.04, 56.08 y 56.23. Este último valor parece anómalo; ¿debe conservarse o rechazarse para el nivel de confianza del 95%?

La diferencia entre 56.23 y 56.08 es 0.15%. La dispersión del conjunto (56.23 − 55.95) es 0.28%. Entonces,

$$Q = \frac{0.15}{0.28} = 0.54$$

El valor $Q_{crít}$ para el nivel de confianza de 95% es 0.71 para esas cinco medidas. Puesto que 0.54 < 0.71, se debe conservar el valor discordante en el nivel de confianza de 95%.

TABLA 7.5

Valores críticos para el cociente de rechazo, Q*

Número de observaciones	$Q_{crít}$ (rechazar si $Q > Q_{crít}$) Confianza de 90%	Confianza de 95%	Confianza de 99%
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

* Reproducido con autorización de D. B. Rorabacher, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 139. Copyright 1991 American Chemical Society.

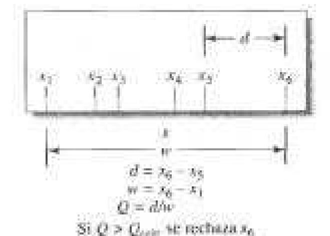


Figura 7.6. Prueba Q para valores atípicos.

7D.2. Otras pruebas estadísticas

Se han ideado otras pruebas estadísticas para proporcionar criterios de rechazo o aceptación de valores atípicos. Al igual que en la prueba Q, en dichas pruebas se supone que la distribución de los datos de la población es normal o gaussiana. Esta situación no se pueda verificar ni refutar en el caso de muestras constituidas por unos 50 resultados. Por consiguiente, las reglas estadísticas, que son del todo fiables en distribuciones normales de datos, deben *utilizarse con extrema cautela* cuando se aplican a muestras que contienen sólo unos cuantos datos. J. Mandel, en su análisis del tratamiento de conjuntos pequeños de datos, escribió: «Quienes piensan que pueden descartar observaciones con sanción estadística mediante la utilización de reglas estadísticas para el rechazo de valores atípicos simplemente se engañan a sí mismos»[6]. Por lo tanto, las pruebas estadísticas para rechazo deben utilizarse sólo como auxiliares del sentido común cuando se trate de muestras pequeñas.

▶ Aplique cautela extrema cuando rechace datos por cualquier razón.

No es probable que la aplicación ciega de pruebas estadísticas para conservar o rechazar una medición discordante en un conjunto pequeño de datos sea mucho más fructífera que una decisión arbitraria. Recurrir al buen juicio, basado en una amplia experiencia en la utilizacion de un método analítico, suele ser un enfoque más sensato. En última instancia, la única razón válida para descartar un resultado de un conjunto pequeño de datos es el conocimiento cierto de que se cometió un error en el proceso de medida. A falta de tal certeza, *es aconsejable la cautela al rechazar un valor discordante*.

7D.3. Recomendaciones para tratar valores atípicos

Las recomendaciones para el tratamiento de un pequeño conjunto de resultados entre los que se encuentra un valor discordante son las siguientes:

1. Reexamine con mucho cuidado todos los datos relacionados con el valor atípico con el fin de indagar si un error bruto pudo haber afectado a su valor. Para esta recomendación se necesita *un cuaderno de notas de laboratorio, que contenga anotaciones minuciosas de todas las observaciones* (Sección 2I).
2. Si es posible, estime la precisión que pueda esperarse razonablemente del procedimiento para tener la seguridad de que el resultado discordante en realidad es cuestionable.
3. Repita el análisis si se cuenta con muestras y tiempo suficientes. La concordancia entre los nuevos datos y los del conjunto original que parezcan válidos brinda sustento a la idea de que debe rechazarse el valor atípico. Si todavía está indicado conservarlo, tendrá poco efecto en la media del nuevo y amplio conjunto de datos.
4. En el caso de que no se puedan obtener más datos, aplique la prueba Q al conjunto existente para que decida si el resultado dudoso debe conservarse o rechazarse de acuerdo con la estadística.
5. Si la prueba Q indica conservar el resultado atípico, considere la posibilidad de registrar la mediana del conjunto, no su media. La mediana tiene la gran virtud de permitir la inclusión de todos los datos de un conjunto sin que el valor discordante tenga un efecto excesivo. Además, la mediana de un conjunto de distribución normal que contiene tres medidas proporciona una mejor estimación del valor correcto de la media del conjunto después de descartar el valor atípico.

[6] J. Mandel, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2.ª ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving (eds.), Parte I, Vol. 1, p. 282, Nueva York: Wiley, 1978.

TAREA EN LA RED

Utilice su navegador de Internet para dirigirse a **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources seleccione Web Works y localice la sección del Capítulo 7. Haga clic en el vínculo con el libro de texto de estadística en línea. Luego, haga clic en el botón ANOVA/MANOVA. Estudie la división de la suma de cuadrados en los procedimientos de ANOVA. Después, haga clic en el vínculo sobre la distribución *F* de esta sección. Busque las áreas en los extremos de la distribución *F*, ambos con 10 grados de libertad. Determine el valor de *F* para el nivel de significación de 0.10, con 10 grados de libertad.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

*7.1. Explique por qué el intervalo de confianza de la media de cinco medidas es menor que el de un solo resultado.

7.2. En el supuesto de que se cuente con un gran número de medidas, de modo que s es una buena estimación de σ, determine qué nivel de confianza se utilizó en cada uno de los intervalos de confianza siguientes:

(a) $\bar{x} \pm \frac{3.00s}{\sqrt{N}}$ (b) $\bar{x} \pm \frac{1.64s}{\sqrt{N}}$

(c) $\bar{x} \pm \frac{s}{\sqrt{N}}$ (d) $\bar{x} \pm \frac{2.00s}{\sqrt{N}}$

*7.3. Analice cómo influye cada uno de los factores siguientes en el tamaño del intervalo de confianza para la media (todos los demás factores son constantes):
(a) el tamaño de la muestra N.
(b) el nivel de confianza.
(c) la desviación estándar s.

7.4. Considere los conjuntos siguientes de réplicas de medidas:

*A	B	*C	D	*E	F
3.5	70.24	0.812	2.7	70.65	0.514
3.1	70.22	0.792	3.0	70.63	0.503
3.1	70.10	0.794	2.6	70.64	0.486
3.3		0.900	2.8	70.21	0.497
2.5			3.2		0.472

Calcule la media y desviación estándar de cada uno de los seis conjuntos de datos. Determine también el intervalo de confianza del 95% de cada uno. ¿Qué significa dicho intervalo?

7.5. Calcule el intervalo de confianza del 95% para cada conjunto de datos del Problema 7.4 si s es una buena estimación de σ y sus valores son *0.20 (conjunto A), 0.070 (conjunto B), *0.0090 (conjunto C), 0.30 (conjunto D),*0.15 (conjunto E) y 0.015 (conjunto F).

7.6. El último resultado en cada conjunto de datos del Problema 7.4 podría ser un valor atípico. Aplique la prueba Q (con nivel de confianza del 95%) para determinar si existe una base estadística para el rechazo o no.

*7.7. Un método de absorción atómica tuvo una desviación estándar $s = 2.4$ μg Fe/mL para la determinación de la cantidad de hierro presente en aceite usado de motores de inyección, después de combinar 30 análisis por triplicado. Si s es una buena estimación de σ, calcule para el resultado de 18.5 μg Fe/mL los intervalos de confianza del 80 y 95%, si se basó en (a) un solo análisis; (b) la media de dos análisis, (c) la media de cuatro análisis.

7.8. Un método de absorción atómica para determinación del contenido de cobre en combustibles generó una desviación estándar combinada $s_{combinada} =$ 0.32 μg Cu/mL ($s \rightarrow \sigma$). El análisis del aceite de un motor de pistones arroja contenido de cobre de 8.53 μg Cu/mL. Calcule los intervalos de confianza al 90 y 99% para el resultado si éste se basó en: (a) un solo análisis; (b) la media de cuatro análisis, (c) la media de 16 análisis.

*7.9. ¿Cuántas réplicas de medidas son necesarias para disminuir los intervalos de confianza de 95 y 99% a ±1.5 μg Fe/mL en el análisis descrito en el Problema 7.7?

7.10. ¿Cuántas réplicas de medidas se precisan para reducir los intervalos de confianza de 95 y 99% a ±0.2 μg Cu/mL en el análisis del Problema 7.8?

*7.11. El análisis volumétrico del calcio en muestras triplicadas del suero sanguíneo de un paciente con supuesto hiperparatiroidismo arroja los datos siguientes: meq Ca/L = 3.15, 3.25 y 3.26. Indique el límite de confianza al 95% de la media de los datos con los supuestos que siguen:
(a) se carece de información previa acerca de la precisión del análisis.
(b) $s \rightarrow \sigma = 0.056$ meq Ca/L?

7.12. Un químico obtuvo los porcentajes siguientes de lindano en un análisis por triplicado de un insecti-

cida: 7.47, 6.98 y 7.27. Calcule el intervalo de confianza al 90% para la media de los tres datos, si se supone que:

(a) la única información acerca de la precisión del método es la precisión de los tres datos.

(b) gracias a una larga experiencia con el método, $s \rightarrow \sigma = 0.28\%$ de lindano.

7.13. Un método estándar para determinar glucosa en suero tiene desviación estándar de 0.40 mg/dL. Si $s = 0.40$ es una buena estimación de σ, indique cuántas réplicas de determinaciones deben efectuarse para que la media del análisis de una muestra se encuentre a

*(a) 0.3 mg/dL de la media verdadera en el 99% de los casos.

(b) 0.3 mg/dL de la media verdadera en el 95% de los casos.

(c) 0.2 mg/dL de la media verdadera en el 90% de los casos.

7.14. Un método de valoración volumétrica para determinar el calcio en la caliza se somete a prueba mediante análisis de una caliza del NIST que contiene 30.15% de CaO. La media resultante de cuatro análisis es 30.26% CaO, con desviación estándar de 0.085%. Al combinar los datos de varios análisis, se establece que $s \rightarrow \sigma = 0.094\%$ CaO.

(a) ¿Indican los datos la presencia de un error sistemático en el nivel de confianza del 95%?

(b) ¿Reflejarían los datos la presencia de un error sistemático en el nivel de confianza del 95% si no se tuviera el valor combinado de s?

***7.15.** Se solicitan análisis por duplicado de muestras de ácido benzoico purificado (68.8% C, 4.953% H) con el fin de probar la calidad del trabajo en un laboratorio comercial. Se supone que la desviación estándar relativa del método es $s_r \rightarrow \sigma = 4$ ppt de carbono y 6 ppt de hidrógeno. Las medias de los resultados son 68.5% C y 4.882% H. ¿Existen indicios de error sistemático en los análisis al nivel de confianza del 95%?

7.16. Un fiscal en un caso de homicidio presenta como prueba principal pequeños fragmentos de vidrio incrustados en el abrigo del acusado. El fiscal afirma que los fragmentos son de composición idéntica a los de la ventana cuyos cristales fueron rotos durante el delito, de un raro vidrio teñido de origen belga. El promedio de análisis por triplicado de cinco elementos del vidrio se muestra en la tabla adjunta. Según estos datos, ¿tendría bases el acusado para afirmar que existe una duda razonable de su culpabilidad? Utilice el nivel de confianza del 99% como criterio de duda.

	Concentración, ppm		Desviación estándar
Elemento	En la ropa	En la ventana	$s \rightarrow \sigma$
As	129	119	9.5
Co	0.53	0.60	0.025
La	3.92	3.52	0.20
Sb	2.75	2.71	0.25
Th	0.61	0.73	0.043

***7.17.** Los contaminantes de aguas residuales e industriales pueden reducir la concentración de oxígeno disuelto y tener efectos adversos en las especies acuáticas. Con el fin de efectuar un estudio se obtienen medidas semanales en el mismo lugar de un río durante un periodo de dos meses.

Semana	O_2 disuelto ppm
1	4.9
2	5.1
3	5.6
4	4.3
5	4.7
6	4.9
7	4.5
8	5.1

Algunos científicos piensan que 5.0 ppm es una concentración de O_2 disuelto en la que apenas pueden vivir los peces. Aplique una prueba estadística para determinar si la concentración media de O_2 disuelto es menor de 5.0 ppm para el nivel de confianza del 95%. Exprese claramente las hipótesis nula y alterna.

7.18. La tercera semana de medida en el conjunto de datos del Problema 7.17 es un valor atípico. Determine mediante la prueba Q si dicho valor se puede rechazar para el nivel de confianza del 95%.

***7.19.** Antes de acordar la compra de un gran pedado de disolvente, una compañía desea contar con pruebas concluyentes de que el valor medio de una impureza específica es menor de 1.0 ppmm. ¿Qué hipótesis se deben poner a prueba? ¿Cuáles son los errores de tipo I y II en esta situación?

***7.20.** La concentración de un contaminante en un río cercano a una planta química se vigila con regularidad. Su concentración normal se ha establecido a lo largo de los años mediante análisis químicos. La compañía efectuó, en fecha reciente, varios cambios en la planta, lo que al parecer incrementa los valores del contaminante. Las autoridades encargadas de la protección ambiental exigen pruebas concluyentes de que no ocurrió tal efecto. Exprese las hipótesis nula y alterna pertinentes, además de describir los errores tipo I y II que podrían ocurrir en esta situación.

7.21. Exprese cuantitativamente la hipótesis nula H_0 y la hipótesis alterna H_a de las situaciones descritas a continuación; además describa los errores tipo I y II. Si estas hipótesis se probaran estadísticamente, explique si se usarían pruebas de una o dos colas o extremos en cada caso.

*(a) Puesto que una muestra tuvo concentración menor que las 7.03 ppm que certifica el *National Institute of Standards and Technology* (NIST), debe haber ocurrido un error sistemático.

(b) Los valores medios de determinaciones del calcio por absorción atómica y titulaciones difieren de manera importante.

*(c) Los resultados de absorción atómica obtenidos para el cadmio son menos precisos que los resultados electroquímicos.

(d) Los resultados muestran que la variación entre lotes del contenido de impurezas de la marca X de acetonitrilo es menor que la de la marca Y de la misma sustancia.

7.22. La homogeneidad de la concentración de cloruro en una muestra de agua de un lago es sometida a prueba mediante el análisis de porciones extraídas de las aguas superficiales y cercanas al fondo, con los resultados siguientes (en ppm Cl):

Superficie	Fondo
26.30	26.22
26.43	26.32
26.28	26.20
26.19	26.11
26.49	26.42

(a) Aplique la prueba t en el nivel de confianza del 95% para determinar si las medias son diferentes.

(b) Use la prueba t para pares de datos con el fin de determinar si existen diferencias significativas entre los valores de la superficie y el fondo para el nivel de confianza del 95% o no las hay.

(c) ¿Por qué se llega a una conclusión distinta si se utiliza la prueba t para pares de datos y si se combinan simplemente los datos y se utiliza la prueba t normal de las diferencias entre las medias?

***7.23.** Se usan dos métodos analíticos para determinar el cloro residual en efluentes de aguas residuales. Ambos métodos se aplican a las mismas muestras, si bien cada muestra proviene de sitios diferentes, que tienen tiempo de contacto también distinto con el afluente. La concentración de Cl (en mg/L) se determina con los dos métodos, y se obtienen los siguientes resultados:

Muestra	Método A	Método B
1	0.39	0.36
2	0.84	1.35
3	1.76	2.56
4	3.35	3.92
5	4.69	5.35
6	7.70	8.33
7	10.52	10.70
8	10.92	10.91

(a) ¿Qué tipo de prueba t debe utilizarse para comparar los dos métodos y por qué?

(b) ¿Se obtienen resultados distintos con los dos métodos? Exprese y ponga a prueba las hipótesis apropiadas.

(c) ¿Depende la conclusión de que se utilicen los niveles de confianza del 90, 95 o 99%?

7.24. Lord Rayleigh preparó muestras de nitrógeno con varios métodos distintos. Midió la densidad de cada muestra como la masa del gas necesaria para llenar un matraz específico a una cierta temperatura y presión. Las masas de muestras de nitrógeno preparadas por descomposición de diversos compuestos de nitrógeno fueron 2.29280, 2.29940, 2.29849 y 2.30054 g. Las masas de «nitrógeno» preparadas al extraer oxígeno del aire con técnicas diversas fueron 2.31001, 2.31163 y 2.31028 g. ¿Difiere significativamente la densidad de nitrógeno preparado a partir de compuestos de nitrógeno y la densidad del nitrógeno a partir del aire? ¿Qué probabilidades existen de que la conclusión sea errónea? (El estudio de esta diferencia ocasionó que sir William Ramsey, lord Rayleigh, descubriera los gases inertes).

***7.25.** Se midió el contenido de fósforo en tres suelos distintos. Se realizaron cinco determinaciones en cada muestra de suelo. A continuación se muesta una tabla ANOVA incompleta:

Fuente de variación	SC	gl	CM	F
Entre suelos	____	____	____	____
En un suelo	____	____	0.0081	
Total	0.374	____		

(a) Calcule los datos que faltan en la tabla ANOVA.

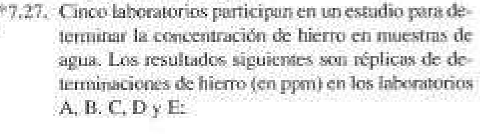
(b) Establezca las hipótesis nula y alterna.

(c) ¿Difieren los tres suelos en su contenido de fósforo para el nivel de confianza del 95%?

7.26. Se midió la concentración de ácido ascórbico en cinco marcas distintas de jugo de naranja. Se analizaron seis réplicas de cada marca, y se recogieron los siguientes datos:

Fuente de variación	SC	gl	CM	F
Entre marcas	___	___	___	8.45
En una marca	___	___	0.913	
Total	___	___		

(a) Complete la tabla.
(b) Establezca las hipótesis nula y alterna.
(c) ¿Existe diferencia en el contenido de ácido ascórbico de las cinco marcas para el nivel de confianza del 95%?



*7.27. Cinco laboratorios participan en un estudio para determinar la concentración de hierro en muestras de agua. Los resultados siguientes son réplicas de determinaciones de hierro (en ppm) en los laboratorios A, B, C, D y E:

Resultado	Lab A	Lab B	Lab C	Lab D	Lab E
1	10.3	9.5	10.1	8.6	10.6
2	11.4	9.9	10.0	9.3	10.5
3	9.8	9.6	10.4	9.2	11.1

(a) Establezca las hipótesis apropiadas.
(b) Indique si los laboratorios difieren en los niveles de confianza del 95%, 99% ($F_{crít} = 5.99$) y 99.9% ($F_{crít} = 11.28$).
(c) ¿Qué laboratorios difieren de los otros para el nivel de confianza del 95%?

7.28. Cuatro analistas emprenden diversas determinaciones de mercurio en una misma muestra analítica. Los resultados se muestran en ppb de Hg en la tabla siguiente:

Determinación	Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4
1	10.24	10.14	10.19	10.19
2	10.26	10.12	10.11	10.15
3	10.29	10.04	10.15	10.16
4	10.23	10.07	10.12	10.10

(a) Exprese las hipótesis apropiadas.
(b) Indique si los analistas difieren para los niveles de confianza del 95%, 99% ($F_{crít} = 5.95$) y 99.9% ($F_{crít} = 10.80$).
(c) ¿Qué analistas difieren del resto en el nivel de confianza del 95%?

*7.29. Se comparan cuatro diseños de células de flujo de fluorescencia distintas para indagar si difieren significativamente. Los resultados siguientes corresponden a las intensidades de fluorescencia relativas para cuatro réplicas de medidas:

Medida n.º	Diseño 1	Diseño 2	Diseño 3	Diseño 4
1	72	93	96	100
2	93	88	95	84
3	76	97	79	91
4	90	74	82	94

(a) Establezca las hipótesis apropiadas.
(b) ¿Difieren los diseños de células de flujo en el nivel de confianza del 95%?
(c) Si identificó diferencias en el apartado anterior, ¿qué diseños diferirían entre sí en el nivel de confianza del 95%?

7.30. Se comparan tres métodos analíticos distintos para determinar el calcio. Interesa saber si los métodos difieren o no. Los resultados siguientes corresponden al calcio (en ppm) determinado por colorimetría, valoración con EDTA y espectrometría de absorción atómica:

Repetición	Colorimetría	Valoración con EDTA	Absorción atómica
1	3.92	2.99	4.40
2	3.28	2.87	4.92
3	4.18	2.17	3.51
4	3.53	3.40	3.97
5	3.35	3.92	4.59

(a) Exprese las hipótesis nula y alterna.
(b) Determine si existen diferencias entre los tres métodos en los niveles de confianza del 95 y 99%.
(c) Si identifica una diferencia en el nivel de confianza de 95%, determine qué métodos difieren entre sí.

*7.31. Aplique la prueba Q a los conjuntos de datos siguientes para determinar si el resultado atípico se debe conservar o rechazar en el nivel de confianza de 95%:
(a) 41.27, 41.61, 41.84, 41.70
(b) 7.295, 7.284, 7.388, 7.292

7.32. Aplique la prueba Q a los conjuntos de datos siguientes para determinar si el resultado atípico se debe conservar o rechazar en el nivel de confianza de 95%:
(a) 85.10, 84.62, 84.70
(b) 85.10, 84.62, 84.65, 84.70

*7.33. Los resultados siguientes se obtuvieron en la determinación de fósforo (en ppm) en suero sanguíneo: 4.40, 4.42, 4.60, 4.48 y 4.50. Determine si el resultado de 4.60 ppm es un valor atípico o se debe conservar en el nivel de confianza del 95%.

7.34. **Problema de alto grado de dificultad.** A continuación se muestran tres conjuntos de datos para la masa atómica del antimonio, que provienen del trabajo de Willard y McAlpine[1]:

[1] H. H. Willard y R. K. McAlpine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1921**, *43*, 797.

Conjunto 1	Conjunto 2	Conjunto 3
121.771	121.784	121.752
121.787	121.758	121.784
121.803	121.765	121.765
121.781	121.794	

(a) Determine la media y desviación estándar de cada conjunto de datos.
(b) Encuentre el intervalo de confianza del 95% para cada conjunto de datos.
(c) Establezca si el valor 121.803 del primer conjunto de datos es un valor atípico de dicho conjunto en el nivel de confianza del 95%.
(d) Utilice la prueba t para determinar si la media del conjunto de datos 3 es idéntica a la del conjunto 1 en el nivel de confianza del 95%.
(e) Compare las medias de los tres conjuntos de datos mediante ANOVA. Formule la hipótesis nula. Determine si las medias difieren en el nivel de confianza del 95% o no.
(f) Combine todos los datos y determine la media y desviación estándar combinada.
(g) Compare la media global de los 11 puntos de datos frente al valor aceptado. Diga cuáles son el error absoluto y el porcentaje de error relativo, en el supuesto de que el valor aceptado sea el verdadero.

CAPÍTULO 8

Muestreo, estandarización y calibración

El muestreo es una de las operaciones más importante en un análisis químico. En los análisis químicos sólo se utiliza una pequeña fracción de la muestra disponible. Las fracciones que se tomen para el análisis, las muestras de suelo arenoso y arcilloso mostradas en la fotografía, deben ser representativas de todo el material. En un proceso analítico es muy importante saber qué cantidad de muestra se debe tomar y cómo subdividirla posteriormente para obtener una muestra de laboratorio. El muestreo, la estandarización y la calibración son los temas de estudio de este capítulo, y estos tres pasos requieren conocimientos de estadística.



© Bob Rowan; Progressive Image/Corbis

Como se estudió en el Capítulo 1, un procedimiento analítico consta de varios pasos importantes. El procedimiento analítico específico elegido depende de la cantidad de muestra disponible y, en un sentido amplio, de la cantidad de analito presente. Aquí se analiza una clasificación general de los tipos de determinaciones basadas en estos factores. Una vez seleccionado el método a emplear, se debe tomar una muestra representativa. El proceso de muestreo implica la obtención de una pequeña cantidad de material que represente con exactitud el total del material a analizar. La adquisición de una muestra representativa es un proceso estadístico. La mayoría de los métodos analíticos no son absolutos y requieren que los resultados sean comparados con los obtenidos para materiales estándar de composición conocida con exactitud. En algunos métodos esto implica una comparación directa con estándares, en tanto que en otros resulta necesario un procedimiento de calibración indirecto. Aquí se analizarán con cierto detalle la estandarización y la calibración, incluyendo el empleo del método de mínimos cuadrados para elaborar modelos de calibración. Este capítulo termina con un análisis de los métodos empleados para comparar métodos analíticos por medio de varios criterios conocidos como parámetros de calidad.

8A MUESTRAS ANALÍTICAS Y MÉTODOS

Tal y como como se analizó en la Sección 1C.1, en la selección de un método analítico específico participan muchos factores. Entre los más importantes están la cantidad de muestra y la concentración del analito.

8A.1. Tipos de muestras y métodos

Los métodos analíticos se pueden clasificar de diferentes formas. Con frecuencia se distingue entre un método de identificación de especies químicas, análisis cualitativo, y otro en el que se determina la cantidad de un constituyente, análisis cuantitativo. Como se vio en la Sección 1B, los métodos cuantitativos se clasifican en gra-

vimétricos, volumétricos e instrumentales. Otra forma de distinguir los métodos se basa en el tamaño de la muestra y la concentración de los componentes.

Tamaño de la muestra

El empleo del tamaño de la muestra para clasificar el tipo de análisis realizado es frecuente. Como se muestra en la Figura 8.1, el término **macroanálisis** se utiliza para muestras de masa mayor de 0.1 g. Un **semimicroanálisis** se lleva a cabo en una muestra cuya masa está en el intervalo de 0.01 a 0.1 g, en tanto que las muestras para un microanálisis están en el intervalo 10^{-4} a 10^{-2} g. Para muestras cuya masa es menor de 10^{-4} g, se utiliza a veces el término **ultramicroanálisis**.

Tamaño de la muestra	Tipo de análisis
>0.1 g	Macro
0.01 a 0.1 g	Semimicro
0.0001 a 0.01 g	Micro
$<10^{-4}$ g	Ultramicro

A partir de la clasificación que se muestra en la Figura 8.1, se deduce que el análisis de una muestra de 1 g de suelo para determinar un supuesto contaminante se llamaría análisis micro, en tanto que el de una muestra de 5 mg de un polvo que se sospecha es una droga ilícita sería un microanálisis. En un laboratorio analítico común, se manejan muestras cuyos tamaños van desde macro hasta micro e incluso ultramicro. Las técnicas para manejar muestras muy pequeñas son bastante diferentes de las que se emplean para el tratamiento de muestras macro.

Tipo de componentes

Los componentes que se determinan en un procedimiento analítico pueden cubrir un amplio margen de concentraciones. En algunos casos, los métodos analíticos se utilizan para determinar los **componentes principales**. Estos componentes están presentes en un intervalo de peso relativo de 1% a 100%. Muchos procedimientos gravimétricos y algunos volumétricos que se estudian en la parte III son ejemplos de determinaciones de componentes principales. Como se muestra en la Figura 8.2, las especies presentes en un intervalo de 0.01% a 0.1% se denominan **componentes menores**, en tanto que los que se encuentran en cantidades entre 100 ppm (0.01%) y 1 ppb se denominan **componentes traza**. Por lo general, los componentes presentes en cantidades menores de 1 ppb se consideran **componentes ultratraza**.

La determinación de Hg en el intervalo de ppb a ppm en una muestra de 1 −μL (= 1 mg) de agua de un río sería un análisis micro de un componente traza. Las determinaciones de los componentes traza y ultratraza son particularmente difíciles debido a la posibilidad de interferencias y contaminación. En casos extremos, las determinaciones se deben llevar a cabo en cuartos especiales que se mantienen

Cantidad de analito	Tipo de componente
1% a 100%	Principal
0.01% (100 ppm) a 1%	Menor
1 ppb a 100 ppm	Traza
<1 ppb	Ultratraza

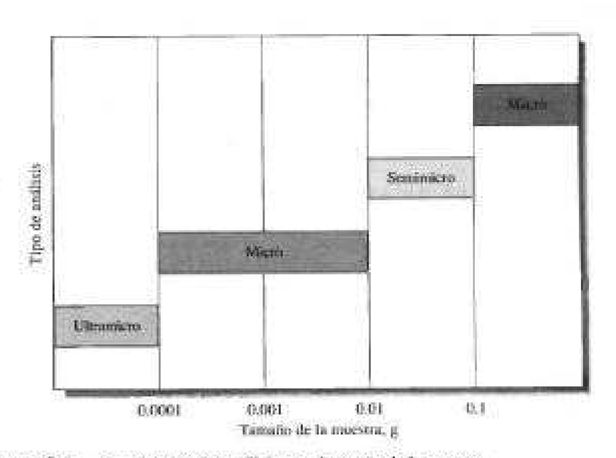


Figura 8.1. Clasificación del análisis por el tamaño de la muestra.

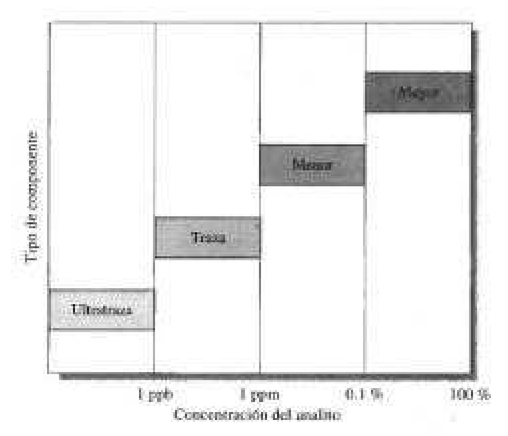


Figura 8.2. Clasificación del tipo de componentes, por la concentración del analito.

escrupulosamente limpios y libres de polvo y otros contaminantes. Un problema común en los procedimientos traza es que la fiabilidad de los resultados disminuye notablemente cuando disminuye la concentración del analito. En la Figura 8.3 se muestra cómo aumenta la desviación estándar entre laboratorios a medida que disminuye la concentración del analito.

8A.2. Muestras reales

El análisis de muestras reales se complica por la presencia de la matriz de la muestra. La matriz puede contener especies con propiedades químicas similares a las del analito. Estas especies pueden reaccionar con los mismos reactivos que el analito o

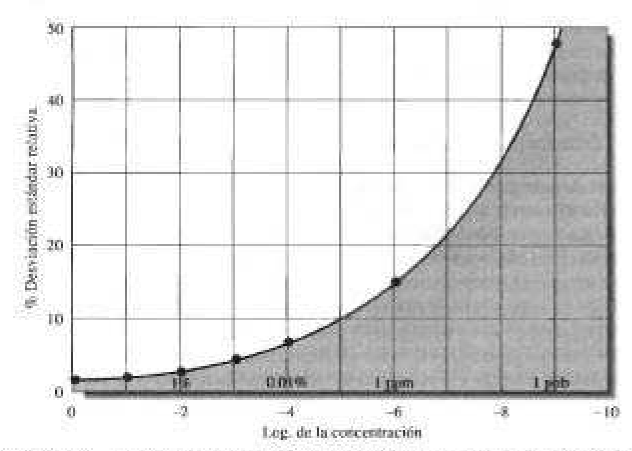


Figura 8.3. Errores entre los laboratorios en función de la concentración del analito. Observe que la desviación estándar relativa aumenta notablemente a medida que disminuye la concentración del analito. En el intervalo de ultratraza, la desviación estándar relativa se aproxima a 100%. (De W. Horowitz, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 67A-76A.)

pueden ocasionar una respuesta del instrumento que no se distinga fácilmente de la del analito. Estos efectos interfieren en la determinación del analito. Si las interferencias son causadas por especies extrañas en la matriz, reciben el nombre de **efectos de matriz**. Estos efectos pueden ser debidos no sólo a la propia muestra, sino también a los reactivos y disolventes utilizados en la preparación de la muestra para su determinación. La composición de la matriz que contiene el analito puede variar con el tiempo, como sucede cuando los materiales pierden agua por deshidratación o experimentan reacciones fotoquímicas durante el almacenamiento. Más adelante, en la Sección 8C, se analizarán los efectos de matriz y otras interferencias en el contexto de los métodos de estandarización y calibración.

► Las muestras se analizan, pero los componentes o las concentraciones se determinan.

Como se explicó en la Sección 1C, las muestras se analizan, pero las especies o concentraciones se determinan. Lo correcto es indicar la determinación de glucosa en suero sanguíneo, o bien el análisis de suero sanguíneo para la determinación de glucosa.

8B MUESTREO Y MANEJO DE LA MUESTRA

En la mayoría de los casos un análisis químico se realiza sólo en una pequeña fracción del material cuya composición es de interés. Para que los resultados sean válidos, es evidente que la composición de la fracción debe reflejar lo mejor posible la composición media en todo el material. El proceso mediante el que se toma una fracción representativa se denomina **muestreo**. Con frecuencia el muestreo es el paso más difícil de todo el proceso analítico y es el que limita la exactitud del procedimiento. Esta afirmación es particularmente cierta si el material que se va a analizar es una gran cantidad de un líquido heterogéneo, como puede ser un lago, o un sólido heterogéneo, como un mineral, un suelo o un trozo de un tejido animal.

► Con frecuencia el muestreo es el aspecto más difícil de un análisis.

Para un análisis químico, el muestreo requiere necesariamente el empleo de la estadística ya que, a partir del análisis de una pequeña muestra de laboratorio, se sacarán conclusiones sobre una cantidad más grande de material. Éste es el mismo proceso que se estudió en los Capítulos 6 y 7 al examinar un número finito de partes tomadas de una población. A partir de la observación de la muestra, se utilizan herramientas estadísticas, como la media y la desviación estándar, para sacar conclusiones acerca de la población. El material bibliográfico que trata sobre el muestreo es muy extenso[1]; en esta sección se hará únicamente una breve introducción.

8B.1. Obtención de una muestra representativa

El proceso de muestreo debe asegurar que las partes seleccionadas son representativas de todo el material o población. Aquí, los elementos seleccionados para el análisis se denominan **unidades de muestreo** o **incrementos de muestreo**. Por ejemplo, la población podrían ser 100 monedas y se desea conocer la concentración media de plomo en la colección de monedas. La muestra puede estar formada por cinco monedas. Cada moneda es una unidad o un incremento de muestreo. En el sentido estadístico la muestra corresponde a varias porciones pequeñas tomadas de diferentes partes del total del material. Para evitar confusiones, por lo general los químicos denominan **muestra bruta** a la colección de unidades o incrementos de muestreo.

► La composición de la **muestra bruta** y la de la **muestra de laboratorio** deben ser muy cercanas a la composición media de la masa total del material a analizar.

[1] Véase, por ejemplo, J. L. Devore y N. R. Farnum, *Applied Statistics for Engineers and Scientists*, pp. 158-166. Pacific Grove, CA: Duxbury Press at Brooks/Cole Publishing Co., 1999; J. C. Miller y J. N. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4.ª ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 2000; B. W. Woodget y D. Cooper, *Samples and Standards*. Londres: Wiley, 1987; F. F. Pitard, *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1989.

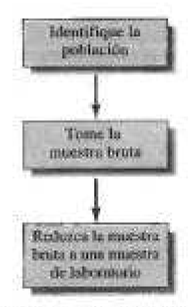


Figura 8.4. Pasos para obtener la muestra de laboratorio. La muestra de laboratorio consta de unos cuantos gramos hasta, como mucho, unos cientos de gramos. Puede ser tan pequeña como una parte en 10^7 o 10^8 partes del total del material.

Por lo general, para un análisis en el laboratorio, el tamaño de la muestra bruta se reduce y se homogeneiza para convertirse en la **muestra de laboratorio**. En algunos casos, como el muestreo de polvos, líquidos y gases, no se dispone de elementos discretos evidentes. Es posible que estos materiales no sean homogéneos ya que podrían consistir en partículas microscópicas de composición diferente o, en el caso de líquidos, en zonas de diferente concentración. Con ese tipo de materiales, se asegura una muestra representativa si los incrementos de muestreo se toman de diferentes partes del material completo. En la Figura 8.4 se muestran los tres pasos a seguir en la obtención de la muestra de laboratorio. El paso 1 es directo, pudiendo ser la población tan diversa como una caja de frascos que contienen vitaminas, un campo de trigo, el cerebro de una rata o el lodo de un tramo del fondo de un río. Los pasos 2 y 3 pocas veces son sencillos y pueden requerir un alto grado de esfuerzo e ingenio.

El **muestreo** es el proceso mediante el que se reduce el tamaño de una población muestral a una cantidad de material homogéneo que se pueda manipular de forma adecuada en el laboratorio y cuya composición es representativa de la población.

Estadísticamente, los objetivos del proceso de muestreo son:

1. Obtener el valor medio que sea una estimación sin sesgo de la media poblacional. Este objetivo se logra sólo si todos los miembros de la población tienen la misma probabilidad de estar incluidos en la muestra.
2. Obtener una varianza que sea una estimación sin sesgo de la varianza poblacional de manera que se puedan encontrar límites de confianza válidos para la media, y se puedan aplicar varias pruebas de hipótesis. Este objetivo se logra sólo si cada muestra posible tiene la misma probabilidad de ser extraída.

Ambos objetivos requieren la obtención de una **muestra aleatoria**. Aquí, el término muestra aleatoria no significa que la selección de las muestras sea al azar. En lugar de ello, se aplica un procedimiento aleatorio para obtener la muestra. Por ejemplo, suponga que la muestra consiste en 10 tabletas farmacéuticas tomadas de 1000 tabletas fuera de una línea de producción. Una manera de asegurar una muestra aleatoria es seleccionar las tabletas a analizar por medio de una tabla de números aleatorios. Éstos se pueden generar convenientemente a partir de una tabla de números aleatorios o de una hoja de cálculo, como se muestra en la Figura 8.5. En este caso, a cada una de las tabletas se le asignaría un número del 1 al 1000 y se usarían los números aleatorios de la columna C de la hoja de cálculo para escoger las tabletas 37, 71, 171 y sucesivas para el análisis.

8B.2. Incertidumbres de muestreo

En el Capítulo 5, se vio que los errores sistemáticos y aleatorios de los datos analíticos pueden tener su origen en el instrumento, en el método y o en causas persona-

	A	B	C	D	E
1	**Hoja de cálculo para generar números aleatorios entre 1 y 1000**				
2		Números aleatorios	Números ordenados		
3		309	37		
4		184	71		
5		71	171		
6		171	184		
7		382	309		
8		933	382		
9		935	881		
10		37	933		
11		881	935		
12		961	961		
13					
14	Documentación de la hoja de cálculo				
15	Cell B3=RAND()*(1000-1)+1				

Figura 8.5. Generación de 10 números aleatorios del 1 al 1000 mediante el uso de una hoja de cálculo. La función de números aleatorios en Excel [=ALEATORIO()] genera números aleatorios entre 0 y 1. El multiplicador que se muestra en la documentación asegura que los números generados en la columna B estarán entre 1 y 1000. Para obtener números enteros se utiliza el comando Formato/Celdas... de la barra de menú, se selecciona Número y a continuación 0 posiciones decimales. Para que los números no cambien con cada nuevo cálculo, los números aleatorios de la columna B se copian y luego se pegan como valores en la columna C usando el comando Edición/Pegado especial de la barra de menú. En la columna C, los números se disponen en orden ascendente usando el comando de Excel Datos/Ordenar de la barra de menú.

les. La mayor parte de los errores sistemáticos pueden eliminarse mediante un trabajo cuidadoso, mediante calibración y mediante un empleo adecuado de estándares, blancos y materiales de referencia. Los errores aleatorios, que se reflejan en la precisión de los datos, por lo general se mantienen en un nivel aceptable mediante el control preciso de las variables que influyen en las medidas. Los errores debidos al muestreo erróneo son únicos en el sentido de que no se controlan con el uso de blancos y estándares o mediante un control estricto de las variables experimentales. Por esta razón, los errores de muestreo se tratan normalmente por separado de otras incertidumbres asociadas con un análisis.

Para las incertidumbres aleatorias e independientes, la desviación estándar total s_o de una medida analítica se relaciona con la desviación estándar del proceso de muestreo s_s y con la desviación estándar del método s_m mediante la relación

$$s_o^2 = s_s^2 + s_m^2 \tag{8.1}$$

En muchos casos la varianza del método se conocerá a partir de medidas repetidas de una sola muestra de laboratorio. En este caso, s_s se calcula a partir de medidas de s_o de una serie de muestras de laboratorio, cada una de ellas obtenida de varias muestras brutas. Un análisis de varianza (véase la Sección 7C) puede revelar si la variación entre las muestras (varianza del muestreo más varianza de la medida) es mucho más grande que la variación dentro de las muestras (varianza de la medida).

▶ Cuando $s_m < s_s/3$, no tiene sentido tratar de mejorar la precisión de la medida. En la Ecuación 8.1 se muestra que, en estas circunstancias, s_o queda determinada en buena parte por la incertidumbre del muestreo.

Youden demostró que una vez reducida la incertidumbre de la medida a un tercio o menos con respecto a la incertidumbre del muestreo (es decir, $s_m < s_s/3$), no resulta fructífero mejorar la incertidumbre de la medida[2]. Como consecuencia, si la

[2] W. J. Youden, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1981**, 50, 1007.

incertidumbre del muestreo es grande y no se puede mejorar, es preferible recurrir a un método de análisis menos preciso pero más rápido de modo que se analicen más muestras en el mismo tiempo. Como la desviación estándar de la media es menor en un factor $\sqrt{N}$, analizar más muestras puede mejorar la precisión.

8B.3. Muestra bruta

Idealmente, la muestra bruta es una réplica en miniatura de todo el material a analizar. Ésta debe corresponderse con el material en su composición química y, si éste está formado por partículas, en la distribución del tamaño de las partículas.

◄ La muestra bruta es el conjunto de unidades de muestreo individuales. Debe ser representativa del total en cuanto a composición y distribución del tamaño de las partículas.

Tamaño de la muestra bruta

Desde el punto de vista de comodidad y economía, es deseable que el peso de la muestra bruta no sea mayor del necesario. Básicamente, el peso de la muestra bruta queda determinado por (1) la incertidumbre tolerable entre la composición de la muestra bruta y la del total, (2) el grado de heterogeneidad del total y (3) el nivel de tamaño de partícula en el que comienza la heterogeneidad[3].

El último punto garantiza el desarrollo. Una solución homogénea, bien mezclada, de un gas o un líquido es heterogénea sólo a escala molecular y el peso de las moléculas mismas determina el peso mínimo de la muestra bruta. Un sólido formado por partículas, como un mineral o suelo, representa la situación contraria. En estos materiales, las piezas individuales del sólido difieren entre sí en composición. En este caso, la heterogeneidad se desarrolla en las partículas que pueden tener dimensiones del orden de un centímetro o más y podrían pesar varios gramos. Como intermedio entre estos extremos se encuentran los materiales coloidales y los metales solidificados. En el primer caso, la heterogeneidad se encuentra en el intervalo de 10^{-5} cm o menos. En una aleación, la heterogeneidad ocurre en los granos cristalinos.

Para obtener una muestra bruta representativa se debe tomar un determinado número N de partículas. La magnitud de este número depende de la incertidumbre que se pueda tolerar y de la heterogeneidad del material. El número podría variar desde unas cuantas partículas hasta tantas como 10^{12}. En el caso de los gases y líquidos homogéneos, no resulta necesario tomar un gran número de partículas ya que la heterogeneidad entre éstas se observa a nivel molecular. Por tanto, incluso un peso muy pequeño de muestra contiene más partículas que las requeridas. Cada una de las partículas de un sólido podría pesar un gramo o más, lo que a veces da lugar a que la muestra bruta pese varias toneladas. El muestreo de este tipo de materiales es un procedimiento costoso y lento en el mejor de los casos. Para reducir el costo es importante determinar el peso mínimo de material que se requiere para obtener la información deseada.

◄ El número de partículas que se requiere en una muestra bruta varía desde unas cuantas partículas hasta 10^{12}.

Las leyes de la probabilidad rigen la composición de una muestra bruta tomada de manera aleatoria del total del material. Como consecuencia, es posible predecir la probabilidad de que una fracción seleccionada sea similar al total. Como primer ejemplo se puede tomar un caso ideal de una muestra de dos componentes. Una muestra farmacéutica contiene dos tipos de partículas, las partículas tipo A, que contienen el principio activo, y las partículas de tipo B, que contienen un material de relleno inactivo. Todas las partículas son del mismo tamaño. Se desea tomar una muestra bruta que permita determinar el porcentaje de partículas que contienen el principio activo en el total del material.

Suponga que la probabilidad de sacar al azar una partícula tipo A es p y que la probabilidad de extraer una partícula B es $(1 - p)$. Si se toman de la mezcla N partículas,

[3] Para un artículo sobre el peso de la muestra en función del tamaño de partícula, véase G. H. Fricke, P. G. Mischler, F. P. Staffieri y C. L. Housmyer, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 1213.

el valor más probable para el número de partículas tipo A es pN, en tanto que el número más probable de partículas de tipo B es $(1 - p)N$. Para este tipo de poblaciones binarias, se puede usar la ecuación de Bernoulli[4] para calcular la desviación estándar del número de partículas de tipo A extraídas, σ_A.

$$\sigma_A = \sqrt{Np(1-p)} \tag{8.2}$$

► Se utiliza el símbolo σ_r para indicar la desviación estándar relativa, de acuerdo con las recomendaciones de la Internacional Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (véase el pie de página 5). Se debe recordar que σ_r es una relación.

La desviación estándar relativa σ_r[5] de tomar partículas tipo A es σ_A/Np

$$\sigma_r = \frac{\sigma_A}{Np} = \sqrt{\frac{1-p}{Np}} \tag{8.3}$$

A partir de la Ecuación 8.3 se puede obtener el número de partículas necesarias para lograr una determinada desviación estándar relativa, como se muestra en la Ecuación 8.4.

$$N = \frac{1-p}{p\sigma_r^2} \tag{8.4}$$

Por ejemplo, si un 80% de las partículas son de tipo A ($p = 0.8$) y se desea una desviación estándar del 1% ($\sigma_r = 0.01$), el número de partículas que compongan la muestra bruta debe ser

$$N = \frac{1 - 0.8}{0.8(0.01)^2} = 2500$$

En este caso, se debe tomar una muestra aleatoria que contenga 2500 partículas. Para una desviación estándar relativa de 0.1% se necesitarían 250 000 partículas. Un número tan grande de partículas se debe determinar obviamente por peso y no por conteo.

Hagamos más real el problema y supongamos que ambos componentes de la mezcla contienen el principio activo (analito), pero en diferente porcentaje. Las partículas de tipo A contienen un porcentaje mayor de analito, P_A, y las partículas de tipo B contienen una cantidad menor, P_B. Además, la densidad media d de las partículas difiere de las densidades d_A y d_B de estos componentes. Se quiere decidir el número de partículas y, por tanto, el peso necesario para asegurar una muestra con el porcentaje medio total del ingrediente activo P, con una desviación estándar relativa de muestreo de σ_r. La Ecuación 8.4 se puede ampliar de modo que incluya estos requisitos:



$$N = p(1-p)\left(\frac{d_A d_B}{d^2}\right)^2\left(\frac{P_A - P_B}{\sigma_r P}\right)^2 \tag{8.5}$$

En esta ecuación, se observa que las demandas de precisión son costosas, en cuanto al tamaño de muestra requerido, debido a la relación inversa y elevada al cuadra-

[4] A. A. Benedetti Pichler, en *Physical Methods in Chemical Analysis*, W. G. Berl, Ed., Vol. 3, pp. 183-194. Nueva York: Academic Press, 1956; A. A. Benedetti-Pichler, *Essentials of Quantitative Analysis*, Capítulo 19. Nueva York, Ronald Press, 1956.

[5] *Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules*, 1997, International Union of Pure and Applied Chemistry, elaborado por J. Inczedy, T. Lengyel y A. M. Ure, pp. 2-8. Malden, MA: Blackwell Science, 1998.

do entre la desviación estándar permisible y el número de partículas extraídas. También, se puede observar que, a medida que el porcentaje medio P del principio activo disminuya, será necesario tomar un mayor número de partículas.

El grado de heterogeneidad, medido como $P_A - P_B$, tiene una gran influencia en el número de partículas requeridas, debido a que N aumenta con el cuadrado de la diferencia entre las composiciones de los dos componentes de la mezcla.

La Ecuación 8.5 se puede modificar para calcular la desviación estándar relativa del muestreo σ_r.

$$\sigma_r = \frac{|P_A - P_B|}{P} \times \frac{d_A d_B}{d^2} \sqrt{\frac{p(1-p)}{N}} \tag{8.6}$$

Si se asume que la masa de la muestra m es proporcional al número de partículas y que las demás cantidades de la Ecuación 8.6 permanecen constantes, entonces el producto de m y σ_r debe ser constante. dicha constante se representa por K_s y se denomina constante de muestreo de Ingamells[6]. Así,

$$K_s = m \times (\sigma_r \times 100\%)^2 \tag{8.7}$$

donde el factor de 100% convierte σ_r en la desviación estándar relativa expresada en porcentaje. Así, cuando $\sigma_r = 0.01$, $\sigma_r \times 100\% = 1\%$ y K_s es igual a m. De esta manera, se puede interpretar la constante de muestreo K_s como la mínima masa de muestra necesaria para reducir la incertidumbre de muestreo a 1%.

El problema de decidir el peso de la muestra bruta para una sustancia sólida es comúnmente más difícil que este ejemplo, ya que la mayoría de los materiales no sólo contienen más de dos componentes sino que también constan de tamaños de partícula diversos. En muchos casos el primero de estos problemas se soluciona al dividir la muestra en un sistema imaginario de dos componentes. De esta manera, con una mezcla compleja real de sustancias, uno de los componentes consistiría en las diversas partículas que contienen analito y el otro en todos los componentes residuales que contienen poco o nada de analito. Después de asignar a cada parte las densidades medias y los porcentajes de analito, el sistema se trata como si sólo tuviera dos componentes.

◀ Para simplificar el problema de definir el peso de la muestra bruta de una mezcla de varios componentes, suponga que la muestra es una mezcla hipotética de dos componentes.

El problema del tamaño de partícula variable se puede manejar calculando el número de partículas que se necesitarían si la muestra estuviera formada por partículas de un solo tamaño. Entonces el peso de la muestra bruta se determina teniendo en cuenta la distribución del tamaño de partículas. Una forma de hacerlo es calcular el peso necesario suponiendo que todas las partículas tienen el tamaño de los más grande. Sin embargo, este procedimiento no es muy eficaz, ya que normalmente requiere eliminar un mayor peso de material del necesario. Benedetti-Pichler proponen otros métodos alternativos para calcular el peso de la muestra bruta que debe seleccionarse[7].

Una conclusión interesante de la Ecuación 8.5 es que el número de partículas en la muestra bruta es independiente del tamaño de partícula. El peso de la muestra aumenta directamente con el volumen (o como el cubo del diámetro de partícula), de forma que la reducción en el tamaño de la partícula de un determinado material tiene un efecto grande en el peso requerido de la muestra bruta.

[6] C. O. Ingamells y P. Switzer, *Talanta*, **1973**, *20*, 547-568.
[7] A. A. Benedetti-Pichler, en *Physical Methods in Chemical Analysis*, W. G. Berl (ed.), Vol. 3, p. 192, Nueva York: Academic Press, 1956.

Es evidente que para utilizar la Ecuación 8.5 es necesario tener mucha información sobre la sustancia. Afortunadamente, a menudo es posible hacer estimaciones razonables de varios parámetros de la ecuación. Estas estimaciones pueden basarse en un análisis cualitativo de la sustancia, una inspección visual e información ya publicada acerca de sustancias de origen similar. También pueden ser necesarias medidas sin tratamiento de la densidad de los componentes de la muestra.

EJEMPLO 8.1

El material de empaquetamiento de una columna cromatográfica consiste en una mezcla de dos tipos de partículas. Suponga que la partícula promedio del lote en el que se realiza el muestreo es casi esférica, con un radio aproximado de 0.5 mm. Alrededor de un 20% de las partículas parecen ser de color rosa y se sabe que contienen cerca de un 30% en peso de una fase estacionaria polimérica (analito). Las partículas rosas tienen una densidad de 0.48 g/cm^3. Las partículas restantes tienen una densidad alrededor de 0.24 g/cm^3 y contienen poco o nada de la fase estacionaria polimérica. ¿Qué masa del material debe contener la muestra bruta para que la incertidumbre relativa de muestreo se mantenga por debajo de un 0.5%?

Primero se calculan los valores para la densidad media y el porcentaje del polímero.

$$d = 0.20 \times 0.48 + 0.80 \times 0.24 = 0.288 \text{ g/cm}^3$$

$$P = \frac{(0.20 \times 0.48 \times 0.30) \text{ g polímero/cm}^3}{0.288 \text{ g muestra/cm}^3} \times 100\% = 0.10\%$$

Al sustituir en la Ecuación 8.5, se obtiene.

$$N = 0.20(1 - 0.20)\left[\frac{0.48 \times 0.24}{(0.288)^2}\right]^2\left(\frac{30 - 0}{0.005 \times 10.0}\right)^2$$
$$= 1.11 \times 10^5 \text{ partículas requeridas}$$

$$\text{Peso de la muestra} = 1.11 \times 10^5 \text{ partículas} \times \frac{4}{3}\pi(0.05)^3 \frac{\text{cm}^3}{\text{partícula}} \times \frac{0.288 \text{ g}}{\text{cm}^3}$$
$$= 5.3 \text{ g}$$

Muestreo en disoluciones homogéneas de líquidos y gases

► Las disoluciones de líquidos y gases bien mezcladas requieren sólo una muestra muy pequeña porque son homogéneas a nivel molecular.

En disoluciones de líquidos o gases, la muestra bruta puede ser relativamente pequeña ya que, por lo general, la heterogeneidad ocurre a nivel molecular, e incluso volúmenes pequeños de muestra contienen un mayor número de partículas que el que se obtiene de la Ecuación 8.5. Siempre que sea posible, el líquido o gas a analizar se debe agitar bien antes de hacer el muestreo a fin de asegurar la homogeneidad de la muestra bruta. Con volúmenes grandes de disoluciones, mezclar podría ser imposible; en estos casos es mejor muestrear varias porciones del contenedor empleando un «ladrón de muestra», un frasco que se puede abrir y llenar en cualquier lugar de la disolución. Este tipo de muestreo es importante, por ejemplo, en la determinación de los componentes de líquidos expuestos a la atmósfera. Así, el contenido de oxígeno del agua de un lago podría variar en un factor de 1000 o más en diferencias de profundidad de unos cuantos metros.

Recientemente, con el desarrollo de sensores portátiles, llevar el laboratorio a la muestra en lugar de llevar la muestra al laboratorio se ha convertido en una práctica

común. Sin embargo, la mayoría de los sensores sólo miden concentraciones locales y no promedian o detectan concentraciones remotas.

En los procesos de control y en otras aplicaciones, las muestras de líquidos se toman sobre un flujo de corriente. Se debe cuidar que la muestra tomada represente una fracción constante del flujo total y que se lleve a cabo un muestreo en todas las porciones de la corriente.

El muestreo de gases se puede hacer por distintos métodos. En algunas ocasiones basta con abrir una bolsa de muestreo y llenarla con el gas. En otros casos los gases se *atrapan* en un líquido o se absorben en la superficie de un sólido.

Muestreo de sólidos particulados

Con frecuencia es difícil obtener una muestra aleatoria de un material particulado a granel. El muestreo aleatorio se lleva a cabo mejor si se realiza mientras se está transfiriendo el material. Existen dispositivos mecánicos para el manejo de muchos tipos de materias particuladas. Los detalles sobre el muestreo de estos materiales están fuera del alcance de este libro.

Muestreo de metales y aleaciones

Las muestras de metales y aleaciones se obtienen al cortar, moler o perforar el metal. Por lo general, no resulta seguro suponer que los trozos de metal tomados de la superficie son representativos del total del material, por lo que también se debe muestrear material sólido del interior. Con algunos materiales se puede obtener una muestra representativa al cortar la pieza en intervalos aleatorios y tomar como muestra el «serrín». De manera alternativa, se podría perforar la muestra, de nuevo en lugares espaciados de manera aleatoria, y recolectar los trozos como muestra. La perforación debe atravesar todo el material o llegar a la mitad desde los dos lados. Los trozos obtenidos de las perforaciones pueden romperse y mezclarse o fundirse en un crisol especial hecho de grafito. Al introducir el material fundido en agua destilada se puede obtener una muestra granular.

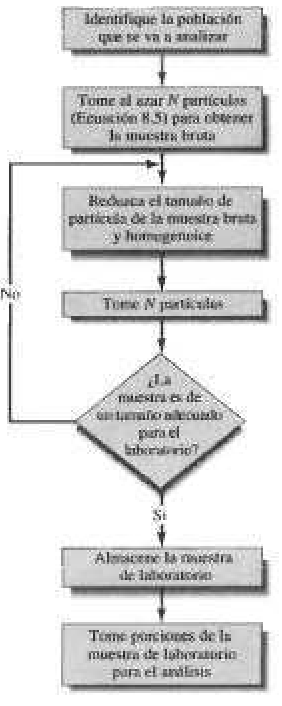


Figura 8.6. Pasos en el muestreo de un sólido particulado.

8B.4. Preparación de una muestra de laboratorio

Para los sólidos heterogéneos, la muestra bruta puede pesar desde cientos de gramos hasta kilogramos o más; por tanto, es necesario reducirla hasta obtener una muestra de laboratorio finamente molida y homogénea que pese a lo sumo unos cientos de gramos. Como se refleja en la Figura 8.6, este proceso implica un ciclo de operaciones que comprenden triturar y moler, tamizar, mezclar y dividir la muestra (frecuentemente en mitades) para reducir su peso. Durante cada división se retiene un peso de muestra que contenga el número de partículas calculado mediante la Ecuación 8.5.

◀ La muestra de laboratorio debe tener el mismo número de partículas que la muestra bruta.

EJEMPLO 8.2

Se desea tomar muestras de una carga de mineral de plomo que contiene galena (≈ 70% Pb) y otras partículas con poco o nada de plomo. A partir de las densidades (galena = 7.6 g/cm^3, otras partículas = 3.5 g/cm^3, densidad media = 3.7 g/cm^3) y del porcentaje aproximado de plomo, la Ecuación 8.5 indica que se requieren 8.45 × 10 partículas para mantener el error de muestreo por debajo de 0.5%. Las partículas parecen esféricas con un radio de 5 mm. Un cálculo del peso requerido, semejante al del Ejemplo 8.1, indica que la muestra bruta debe pesar alrededor de 1.6×10^6 g (1.8 toneladas). Se desea reducir esta muestra bruta hasta una muestra de laboratorio que pese alrededor de 100 g. ¿Cómo se puede hacer?

(continúa)

La muestra de laboratorio debe contener el mismo número de partículas que la muestra bruta, es decir, 8.45×10^5. Para cada partícula,

$$\text{peso medio por partícula} = \frac{100 \text{ g}}{8.45 \times 10^5 \text{ partículas}} = 1.18 \times 10^{-4} \text{ g/partícula}$$

El peso medio de una partícula se relaciona con su radio por medio de la ecuación

$$\text{peso medio por partícula} = \frac{4}{3}\pi[r(\text{cm})^3] \times \frac{3.7 \text{ g}}{\text{cm}^3}$$

Si se igualan estas dos relaciones y se despeja r, se obtiene

$$r = \left(1.18 \times 10^{-4} \text{ g} \times \frac{3}{4\pi} \times \frac{\text{cm}^3}{3.7 \text{ g}}\right)^{1/3} = 1.97 \times 10^{-2} \text{ cm, o } 0.2 \text{ mm}$$

Así, la muestra se tiene que pulverizar, mezclar y dividir repetidamente hasta que las partículas tengan un diámetro aproximado de 0.2 mm.

En el Capítulo 35 y en la bibliografía[5] se podrá encontrar más información acerca de los detalles de cómo preparar la muestra de laboratorio.

8B.5. Número de muestras de laboratorio

Una vez preparadas las muestras de laboratorio, la pregunta que queda es la de cuántas muestras se deben tomar para el análisis. Si se ha reducido la incertidumbre de la medida hasta menos de la tercera parte de la incertidumbre de muestreo, esta última limita la precisión del análisis. Por supuesto, el número de muestras depende del intervalo de confianza que se desea obtener para el valor medio y la desviación estándar relativa deseada del método. Si ya se conoce, por experimentos previos, la desviación estándar de muestreo σ_s, se pueden utilizar los valores de z de las tablas (véase la Sección 7A.1).

$$\text{CI para } \mu = \bar{x} + \frac{z\sigma_s}{\sqrt{N}}$$

En la mayoría de los casos se emplea un estimador de σ_s y, entonces, se deben usar las tablas de t (véase la Sección 7A.2).

$$\text{CI para } \mu = \bar{x} + \frac{ts_s}{\sqrt{N}}$$

El último término de esta ecuación representa la incertidumbre absoluta que se puede tolerar en un determinado nivel de confianza. Si se divide este término entre

[5] *Standard Methods of Chemical Análisis*, F. J. Welcher, Ed., Vol. 2, Parte A, pp. 21-55. Princeton, NJ: Van Nostrand, 1963. Bibliografía extensa con información específica sobre muestreo se puede encontrar en la compilación de C. A. Bicking, en *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff y P. J. Elving, Eds., 2.ª ed., Vol. 1, p. 299. Nueva York: Wiley, 1978.

el valor de la media $\bar{x}$, es posible calcular la incertidumbre relativa σ_r que se puede tolerar a cierto nivel de confianza.

$$\sigma_r = \frac{ts_s}{\bar{x}\sqrt{N}} \quad (8.8)$$

Al resolver la Ecuación 8.8 para el número de muestras N, se obtiene

$$N = \frac{t^2 s_s^2}{\bar{x}^2 \sigma_r^2} \quad (8.9)$$

El uso de t en lugar de z en la Ecuación 8.9 conlleva una complicación debido a que el valor de t depende de N. Sin embargo, por lo general se puede resolver la ecuación por iteración, como se muestra en el Ejemplo 8.3, y se obtiene el número de muestras deseado.

EJEMPLO 8.3

La determinación de cobre en una muestra de agua de mar dio un valor medio de 77.81 μg/L y una desviación estándar s_s de 1.74 μg/L. (*Nota:* se mantienen las cifras no significativas porque estos resultados se utilizarán más adelante en un cálculo.) ¿Cuántas muestras se deben analizar para obtener una desviación estándar relativa en los resultados de 1.7% con un nivel de confianza del 95%?

Se empieza suponiendo un número de muestras infinito, que da un valor de t de 1.96 para un nivel de confianza del 95%. Como $\sigma_r = 0.017$, $s_s = 1.74$ y $\bar{x} = 77.81$, la Ecuación 8.9 da

$$N = \frac{(1.96)^2 \times (1.74)^2}{(0.017)^2 \times (77.81)^2} = 6.65$$

Si se redondea este resultado a siete muestras, se encuentra que el valor de t para 6 grados de libertad es 2.45. Entonces se puede calcular un segundo valor para N por medio de este valor de t, con el que se obtiene $N = 10.38$. Si se usan 9 grados de libertad y $t = 2.26$, el siguiente valor es $N = 8.84$. Las iteraciones convergen con un valor de N cercano a 9. Observe que sería una buena estrategia reducir la incertidumbre del muestreo de modo que sean necesarias menos muestras.

8B.6. Manejo automatizado de muestras

Una vez realizado el muestreo y seleccionado el número de muestras y réplicas, se inicia el tratamiento de la muestra (recuerde la Figura 1.2). Debido a su fiabilidad y rentabilidad, muchos laboratorios utilizan métodos automatizados para el tratamiento de muestras. En algunos casos, el tratamiento automatizado de muestras se emplea únicamente para algunas operaciones específicas, como la disolución de la muestra y la eliminación de interferencias; en otros casos todos los pasos del procedimiento analítico están automatizados. Aquí se describen dos métodos diferentes de tratamiento automatizado de muestras: el **método discreto** o **por lotes** y el **método de flujo continuo**.

◄ El tratamiento automatizado de muestras puede originar una mayor productividad (más análisis por unidad de tiempo), mayor fiabilidad y menor coste que el tratamiento manual de las muestras.

Métodos discretos

Los sistemas de tratamiento de muestra de forma discreta imitan con frecuencia las operaciones que se efectuarían de manera manual. Cuando existe la posibilidad de riesgo para los humanos o cuando se tienen que hacer muchos pasos rutinarios se utilizan robots de laboratorio para tratar las muestras. Desde mediados de la década de 1980 existen en el mercado pequeños robots de laboratorio[9]. Una computadora programada por el usuario controla el sistema robotizado. Los robots de laboratorio se pueden utilizar para diluir, filtrar, dividir en partes, pulverizar, centrifugar, homogeneizar, extraer y tratar las muestras con reactivos. También se los puede preparar para calentar y agitar muestras, para dispensar volúmenes medidos de líquidos, para inyectar muestras en columnas cromatográficas, para pesar muestras y transportarlas hacia el instrumento adecuado para su medida.

Algunos sistemas de tratamiento de muestra discretos sólo automatizan la etapa de medida del procedimiento o algunos pasos químicos además de la etapa de medida. Un tipo de sistema de tratamiento de muestra, basado en el uso de la fuerza centrífuga, mezcla las muestras con los reactivos y los transfiere a un instrumento fotométrico para su medada. Otro tipo, basado en la tecnología de película multicapa, efectúa una serie de reacciones químicas o de procesos físicos de una forma secuencial[10].

Métodos de flujo continuo

En los métodos de flujo continuo la muestra se inserta en una corriente, donde se pueden realizar varias operaciones antes de transportarla a un detector de flujo. Por consiguiente, estos sistemas se comportan como analizadores automatizados en cuanto que pueden llevar a cabo no sólo las operaciones del tratamiento de las muestras sino también el paso final de medida. Las operaciones de tratamiento de muestra, como adición de reactivos, dilución, incubación, mezclado, diálisis, extracción y muchas otras, se pueden realizar entre el punto de introducción de la muestra y el detector. Hay dos tipos diferentes de sistemas de flujo continuo: los sistemas o analizadores de flujo segmentado y los sistemas o analizadores de inyección en flujo.

► Los dos tipos de sistemas de flujo continuo son el sistema de flujo segmentado y el sistema de inyección en flujo.

Como se expone en la Figura 8.7a, el sistema de flujo segmentado divide la muestra en segmentos discretos o «bolos» separados por burbujas de gas. Según se ilustra en la Figura 8.7b, las burbujas del gas forman barreras para evitar que la muestra se extienda a lo largo del tubo como consecuencia de los fenómenos de dispersión. De esta forma, las burbujas confinan la muestra y disminuyen la contaminación entre muestras. También favorecen la mezcla de las muestras con los reactivos. En la Figura 8.7c se muestran los perfiles de concentración del analito. Las muestras se introducen en el muestreador en porciones (izquierda). En el momento que las muestras llegan al detector ocurre un cierto ensanchamiento debido a la dispersión. Por lo tanto, el tipo de señales que se utilizan para obtener información cuantitativa del analito son las que se muestran a la derecha. Las muestras se analizan a una velocidad de 30 o 120 muestras por hora.

La dispersión es un fenómeno de ensanchamiento o mezcla de bandas que resulta del acoplamiento del flujo de líquido con la difusión molecular. La **difusión** es el transporte de masa debido a un gradiente de concentración.

---

[9] Para una descripción acerca de los robots de laboratorio, véanse G. J. Kost, Ed., *Handbook of Clinical Automation, Robotics and Optimization*. Nueva York: Wiley, 1996; J. R. Strimaitis y G. L. Hawk, *Advances in Laboratory Automation-Robotics*. Hopkinton, MA: Zymark Corp. 1998; V. Berry, *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 337A; J. R. Strimaitis, *J. Chem. Educ.*, **1989**, *66*, A8; **1990**, *67*, A20; W. J. Hurst y J. W. Mortimer, *Laboratory Robotics*, Nueva York: VCH Publishers, 1987.

[10] Para un estudio más detallado acerca de los analizadores automáticos basados en películas multicapa, véase D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5.ª ed., pp. 845-849. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.

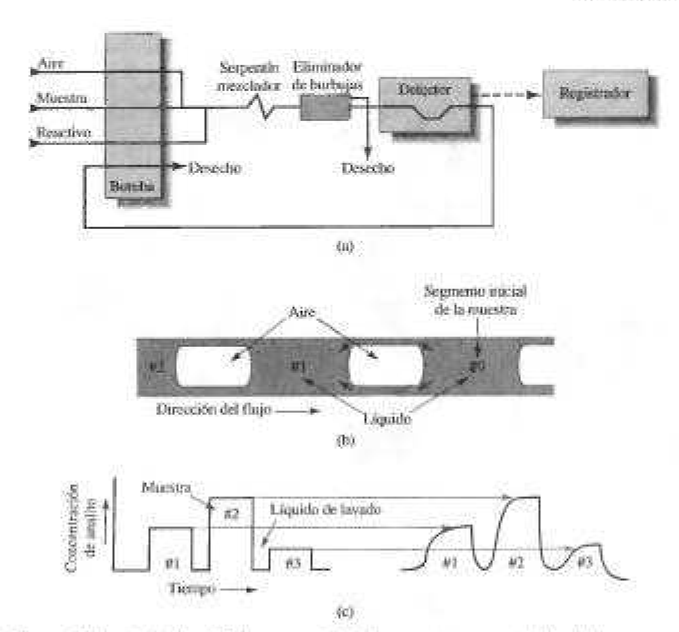


Figura 8.7. Analizador de flujo segmentado. (a) Las muestras son aspiradas de los contenedores del muestreador y bombeadas hacia el sistema, donde se mezclan con uno o más reactivos. En este caso, también se inyecta aire para segmentar las muestras con burbujas y por lo general se utiliza un sistema para eliminar las burbujas antes de que la corriente llegue al detector. La muestra segmentada se ilustra con mayor detalle en (b). Las burbujas disminuyen la dispersión de la muestra, que podría ocasionar ensanchamiento de las zonas y contaminación entre muestras. Los perfiles de concentración del analito en el muestreador y el detector se muestran en (c). Normalmente, la altura del pico se relaciona con la concentración del analito.

El análisis por inyección en flujo (FIA) es de desarrollo reciente[11]. Como se muestra en la Figura 8.8a, en este proceso las muestras se inyectan desde un bucle en una corriente que contiene uno o más reactivos. En este caso, tal y como se puede ver en la Figura 8.8b, se permite una cierta dispersión controlada de la muestra antes de llegar al detector. La inyección de la muestra en la corriente de reactivo produce el tipo de respuestas que se muestran a la derecha. En los sistemas FIA de mezcla de zonas, tanto la muestra como el reactivo se inyectan en corrientes portadoras que convergen en un mezclador en T. Tanto en FIA normal como en mezcla de zonas, la dispersión de la muestra se controla por el tamaño de la muestra, la velocidad del flujo y la longitud y el diámetro del tubo. También es posible detener el flujo cuando la muestra llega al detector para permitir la medida de los perfiles de concentración-tiempo por métodos cinéticos (véase el Capítulo 29).

Los sistemas de inyección en flujo también pueden incorporar varias unidades de tratamiento de muestras, como módulos de extracción con disolventes, módulos de diálisis, módulos de calentamiento y otros.

---

[11] Para más información sobre el FIA véase J. Ruzicka y E. H. Hansen, *Flow Injection Analysis*, 2.ª ed. Nueva York: Wiley, 1988; M. Valcarcel y M. D. Luque de Castro, *Flow Injection Analysis: Principles and Applications*. Chichester, Inglaterra: Ellis Horwood, 1987; B. Karlberg y G. E. Pacey, *Flow Injection Analysis: A Practical Guide*, Nueva York: Elsevier, 1989; J. P. Smith y V. Hinson-Smith, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 385A.

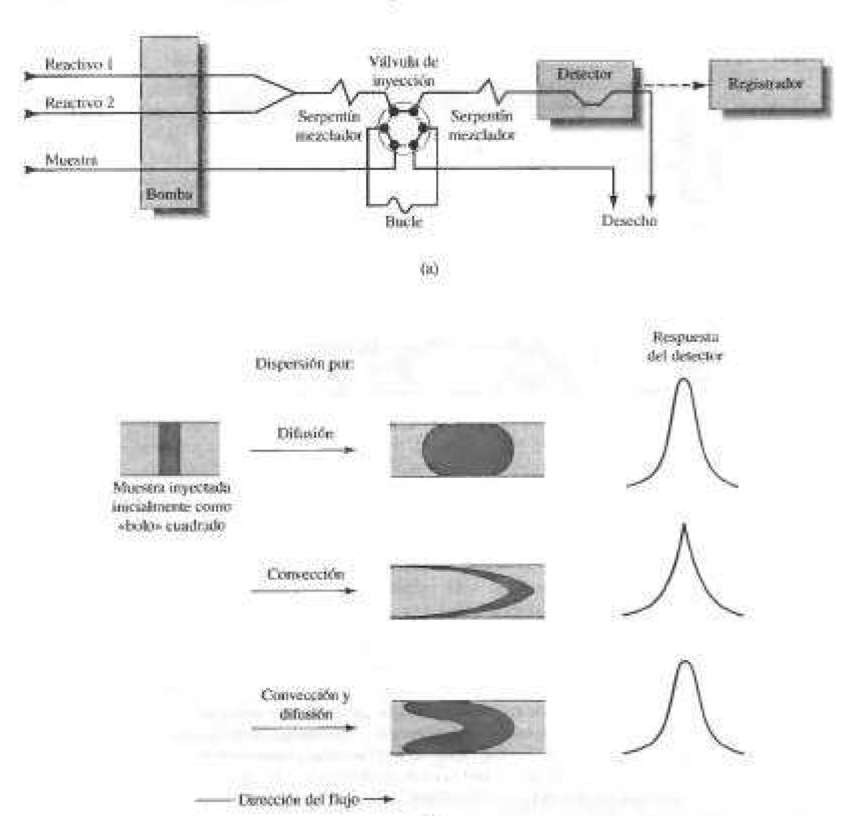


Figura 8.8. Analizador de inyección en flujo. En (a) la muestra se transfiere del muestreador a un bucle de una válvula de inyección. La válvula, representada en posición de carga, tiene una segunda posición de inyección, mostrada en línea discontinua. Cuando se cambia a la posición de inyección, la corriente que contiene el reactivo fluye por el bucle de muestra. La muestra y el reactivo se mezclan y reaccionan en el serpentín de mezcla antes de llegar al detector. En este caso, se permite la dispersión de la de muestra antes de llegar al detector. (b) El perfil de concentración resultante (respuesta del detector) depende del grado de dispersión.

Con el FIA la velocidad de muestreo puede variar de 60 a 300 muestras por hora. En la actualidad, los sistemas FIA se han miniaturizado hasta dimensiones de capilares (con diámetros internos de 20 a 100 μm) o de microchips (véase el Recuadro 8.1)[12]. Estos analizadores en miniatura ofrecen la posibilidad de realizar el tratamiento y la medida en muestras tan pequeñas como una célula y disminuyen la cantidad de reactivo consumido en el análisis.

[12] Se pueden encontrar ejemplos de sistemas de FIA miniaturizados en D. M. Spence y S. R. Crouch, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 165; A. G. Hadd, D. E. Raymond, J. W. Halliwell, S. C. Jacobson y J. M. Ramsey, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 3407.

RECUADRO 8.1

El laboratorio en un chip[13]

El concepto del laboratorio completo en un chip ha evolucionado en los últimos años. La miniaturización de las operaciones de laboratorio a escala de un chip promete una reducción del costo de los análisis mediante la disminución del consumo de reactivos, la automatización de los procedimientos y el incremento del el número de análisis que se pueden realizar diariamente. Se han hecho varios intentos de poner en práctica el concepto de laboratorio en un chip. El más exitoso utiliza la misma tecnología de fotolitografía desarrollada para la preparación de circuitos integrados. Esta tecnología se emplea para producir las válvulas, sistemas de propulsión y las cámaras de reacción necesarias para llevar a cabo análisis químicos. El desarrollo de microdispositivos para fluidos es un área de investigación activa en la que participan científicos e ingenieros de laboratorios académicos e industriales[14].

Se han realizado investigaciones con diferentes sistemas de propulsión de fluidos, entre los que se encuentran la electroósmosis (véase el Capítulo 33), bombas mecánicas construidas en miniatura e hidrogeles que imitan los músculos humanos. También se han puesto en práctica las técnicas de inyección en flujo, y los métodos de separación, como la cromatografía de líquidos (véase el Capítulo 32), la electroforesis capilar y la cromatografía electrocinética capilar (véase el Capítulo 33). En la Figura 8R.1 se muestra un esquema de una microestructura utilizada en FIA o en FIA combinado con electroforesis capilar. Con frecuencia, este tipo de sistema se denomina sistema de análisis químico total en miniatura, o bien μ-TAS.

Los dispositivos del laboratorio en un chip se han empleado en las demostraciones de investigación para separar y detectar explosivos, secuenciación del ADN, determinación de especies de importancia clínica y selección de fármacos. A medida que avance la tecnología, es de esperar que estos dispositivos cada vez cobren más importancia.

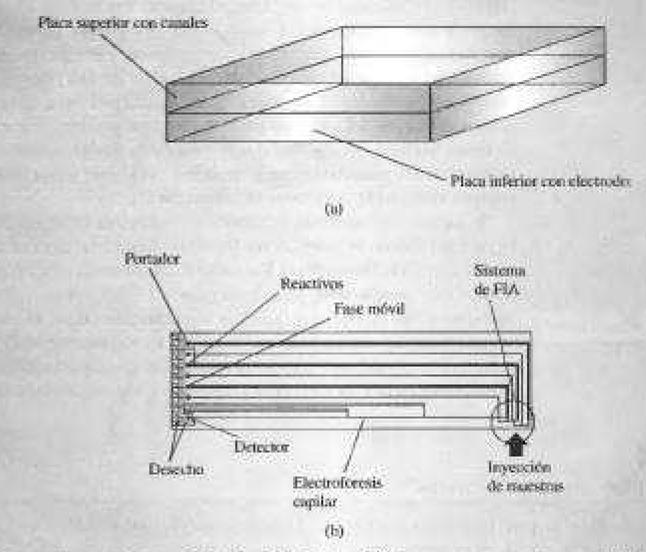


Figura 8R.1. Esquema de una estructura miniaturizada de FIA combinado con una separación por electroforesis capilar. (a) Se utilizan dos placas de vidrio acomodadas una sobre otra. La placa superior contiene la estructura de canales (30 μm de ancho por 10 μm de profundidad) y la placa inferior contiene electrodos de platino para controlar el flujo. (b) Se inyectan las muestras, se mezclan con los reactivos y se llevan a un detector. Si se desea, también se puede lograr una separación por electroforesis. Se han utilizado detectores de conductividad, electroquímicos y de fluorescencia. (Modificado de A. Manz, J. C. Fettinger, E. Verpoorte, H. Ludi, H. M. Widmer y D. J. Harrison, *Trends in Analytical Chemistry (TRAC)*, **1991**, *10*, 144, con autorización de Elsevier Science.)

[13] Para los antecedentes véase D. Fijéis, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 330A.
[14] Véase N. A. Polson y M. A. Hayes, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 313A.

8C ESTANDARIZACIÓN Y CALIBRACIÓN

Una parte muy importante de los procedimientos analíticos es el proceso de **calibración** y estandarización. La calibración determina la relación entre la respuesta analítica y la concentración del analito. Por lo general se lleva a cabo empleando **estándares químicos**. En el caso práctico de la muerte del venado que se mostró en el Recuadro 1.1, la concentración de arsénico se determinó al calibrar la escala de absorbancia de un espectrofotómetro con disoluciones de arsénico de concentración conocida. Casi todos los métodos analíticos necesitan algún tipo de calibración con estándares químicos. Los métodos gravimétricos (véase el Capítulo 12) y algunos culombimétricos (véase el Capítulo 22) son de los pocos métodos **absolutos** que no requieren calibración con estándares químicos. En esta sección se describen varios tipos de procedimientos de calibración.

8C.1. Comparación con estándares

En esta sección se describen dos tipos de métodos de comparación: la técnica de comparación directa y el procedimiento de titulación.

Comparación directa

Algunos procedimientos analíticos comparan una propiedad del analito (o el producto de una reacción con el analito) con un estándar, de modo que la propiedad que se analiza es muy cercana a la del estándar. Por ejemplo, en los primeros colorímetros, el color producido como resultado de una reacción química del analito se comparaba con el color producido por la reacción con un estándar. Variando la concentración del estándar por dilución, era posible obtener una comparación de color bastante exacta. Así que la concentración del analito era igual a la concentración del estándar después de la dilución. Este procedimiento se denomina **comparación nula** o **método de isomación**[15].

En algunos instrumentos modernos se utiliza una variación de este procedimiento para determinar si la concentración de un analito es mayor o menor que una cierta concentración límite. En el Recuadro 8.2 se muestra un ejemplo de cómo se puede usar este **comparador** para determinar si la concentración de aflatoxinas en una muestra excede el nivel que indicaría una situación tóxica. No es necesario conocer la concentración exacta de aflatoxinas; basta con una indicación de que se ha excedido el límite. Alternativamente, se puede efectuar una comparación sencilla con diferentes estándares para conocer la concentración aproximada del analito.

RECUADRO 8.2

Un método de comparación para aflatoxinas[16]

Las aflatoxinas son carcinógenos potenciales producidos por ciertos hongos que se encuentran en el maíz, cacahuetes y otros alimentos. Son incoloras, inodoras y no tienen sabor. La naturaleza tóxica de las aflatoxinas se hizo evidente en Inglaterra, en 1960, al producirse la muerte de un gran número de pavos. Un método para detectar las aflatoxinas son los inmunoensayos competitivos. Este tipo de ensayos se analizan después en el Recuadro 11.1.

Como se muestra en la Figura 8R.2, en el análisis, se cubren las bases de una red de pocillos de plástico o microtituladores con anticuerpos específicos para la aflatoxina. Las aflatoxinas se comportan como el antígeno. Du-

[15] Por ejemplo, véase H. V. Malmstadt y J. D. Winefordner, *Anal. Chim. Acta*, **1960**, 20, 283; L. Ramaley y C. G. Enke, *Anal. Chem.*, **1965**, 37, 1073.

[16] P. R. Kraus, A. P. Wade, S. R. Crouch, J. F. Holland y B. M. Miller, *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 1387

rante el análisis, una reacción enzimática hace que se forme un producto de color azul. A medida que aumenta la concentración de aflatoxina en la muestra, disminuye la intensidad del color azul. El instrumento que mide el color es un comparador de fibra óptica básico, como el que se muestra en la Figura 8R.3. El instrumento se puede utilizar para comparar la intensidad del color de la muestra con el de una solución de referencia para indicar si la concentración de aflatoxinas excede el límite. En otro formato, se coloca una serie de estándares de concentración creciente en los pocillos de referencia. La concentración de aflatoxina en la muestra se encuentra entonces entre dos estándares, uno con una concentración un poco mayor que la del analito y otro ligeramente menos concentrado, según lo indicado por unos diodos emisores de luz (LED) verde y rojo.

Figura 8R.2. Placas de microtitulación. Existen en el mercado varios tamaños y configuraciones. La mayoría cuentan con sistemas con 24 o 96 pocillos. Algunos de ellos son tiras o pueden cortarse en tiras.

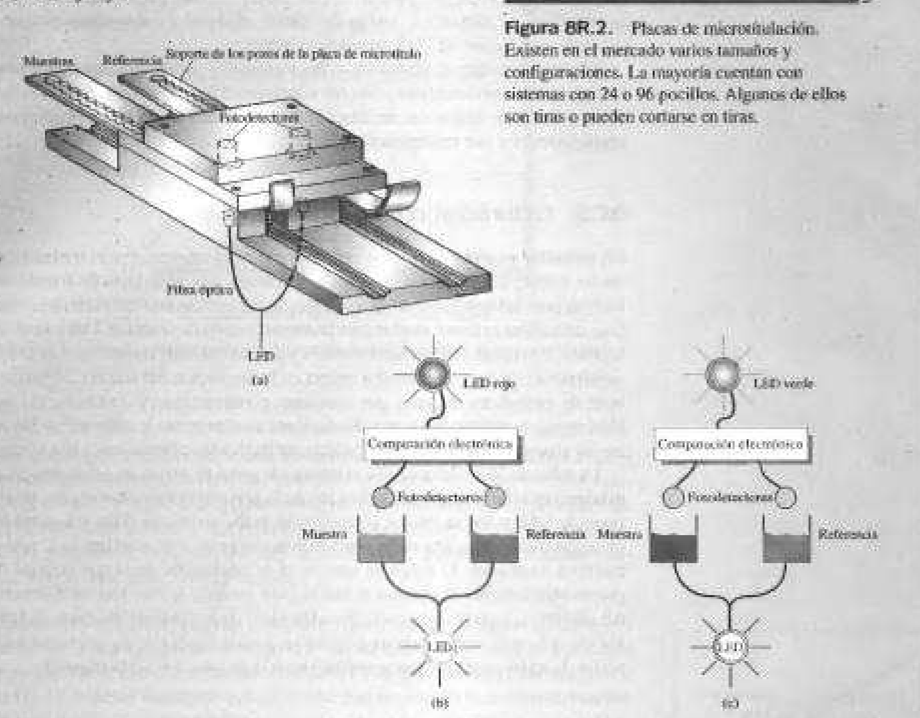


Figura 8R.3. Comparador óptico. (a) Una fibra óptica que se divide en dos ramas lleva luz de un diodo emisor de luz (LED) a los pocillos contenedores de la muestra y la referencia en la placa de microtitulación. En el modo de comparación, en uno de los pocillos de referencia se coloca un estándar al nivel de concentración límite para el analito (aflatoxina). Las muestras que contienen cantidades desconocidas del analito se colocan en los pocillos de muestra. Si la muestra contiene más aflatoxina que el estándar (b) el pozo de la muestra absorbe menos luz a 650 nm que el de referencia. Un circuito electrónico enciende un LED rojo para indicar una cantidad peligrosa de aflatoxina. Si la muestra contiene menos aflatoxina que el estándar (c), se enciende un LED verde.

Titulaciones

Las titulaciones se encuentran entre los métodos analíticos más precisos. En una titulación el analito reacciona con un reactivo estandarizado (el titulante) mediante una reacción de estequiometría conocida. Por lo general, se modifica la cantidad del titulante hasta que se alcanza la equivalencia química, indicado por el cambio de color de un indicador químico o por el cambio en la respuesta de un instrumento. La cantidad del reactivo estandarizado necesaria para alcanzar la equivalencia química se relaciona con la cantidad de analito presente. Por lo tanto, la titulación es un tipo de comparación química.

Por ejemplo, en la titulación del ácido fuerte HCl con la base fuerte NaOH, se utiliza una solución de NaOH estandarizada para determinar la cantidad de HCl presente. La reacción es

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

La solución de NaOH estandarizada se agrega con una bureta hasta que un indicador como la fenolftaleína cambia de color. En este punto, conocido como el **punto final**, el número de moles de NaOH añadidos es aproximadamente igual al número de moles de HCl presente al inicio.

El procedimiento de titulación es muy general y puede utilizarse para una gran variedad de determinaciones. En los Capítulos 13 a 17 se analiza con más detalle el método de titulación. Se describen titulaciones ácido-base, titulaciones por complejación y por precipitación.

8C.2. Calibración con un estándar externo

Un **estándar externo** se prepara por separado de la muestra. Por el contrario, un estándar interno se agrega directamente a la muestra. Los estándares de arsénico que se utilizan para calibrar la escala de absorbancia del espectrofotómetro del Recuadro 1.1 eran estándares externos usados para la determinación de arsénico. Los estándares externos se usan para calibrar instrumentos y procedimientos cuando no hay efectos de interferencia de los componentes matriz en la disolución del analito. Se prepara una serie de estándares externos que contienen concentraciones conocidas del analito. Idealmente, se utilizan tres o más disoluciones en el proceso de calibración. Sin embargo, en algunos análisis de rutina pueden ser fiables las calibraciones con dos puntos.

La calibración se lleva a cabo al obtener la señal de respuesta (absorbancia, altura máxima, área de un pico) como función de la concentración conocida del analito. La curva de calibración se obtiene al representar gráficamente los datos y ajustarlos a una ecuación matemática adecuada, como la relación lineal que se utiliza en el método de mínimos cuadrados. El siguiente paso es el de predicción, en el que la señal de respuesta obtenida para la muestra se utiliza para *predecir* la concentración desconocida del analito c_x, a partir de la curva de calibrado o de la ecuación de ajuste. La concentración del analito en la muestra original se calcula a partir de c_x, al aplicar los factores de dilución según los pasos realizados en la preparación de la muestra.

Método de mínimos cuadrados

En la Figura 8.9 se muestra una curva de calibrado típica para la determinación de isooctano en una muestra de hidrocarburos. Aquí, se inyectó una serie de estándares de isooctano en un cromatógrafo de gases y se obtuvo el área del pico de isooctano en función de la concentración. La ordenada es la variable dependiente (área del pico), y la abscisa es la variable independiente (porcentaje de moles de isooctano). Como es deseable, y por lo común, la gráfica tiende a una línea recta. Sin embargo,

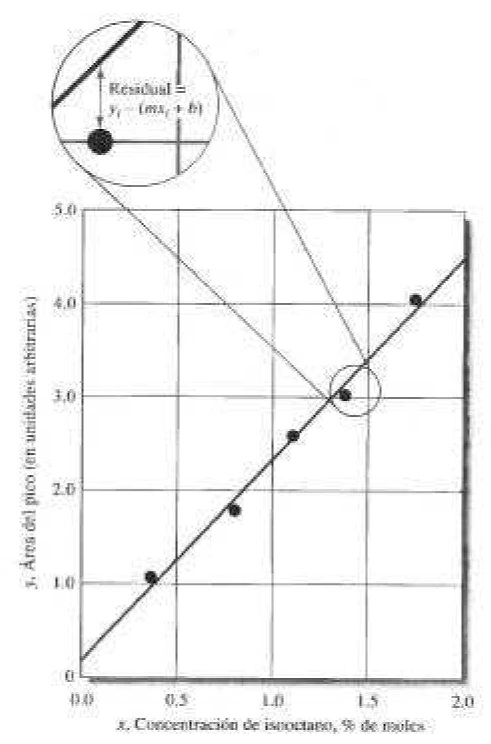


Figura 8.9. Curva de calibrado para la determinación de isooctano en una mezcla de hidrocarburos.

observe que debido a los errores indeterminados en el proceso de medida, no todos los datos caen exactamente en la recta. Por tanto, el investigador debe trazar la «mejor» recta entre los puntos. El **análisis de regresión** proporciona los medios para obtener objetivamente la recta y también para especificar las incertidumbres asociadas de su uso posterior. En esta sección sólo se considera el **método de mínimos cuadrados** básico para datos bidimensionales.

Suposiciones del método de mínimos cuadrados Cuando se emplea el método de mínimos cuadrados se hacen dos suposiciones. La primera es que existe una relación lineal entre la respuesta medida (y) y la concentración del analito estándar (x). La relación matemática que describe esta suposición se denomina **modelo de regresión**, que se representa como

$$y = mx + b$$

donde b es la ordenada en el origen y (el valor de y cuando x es cero) y m es la pendiente de la recta (Figura 8.10). También se supone que cualquier desviación de cada uno de los puntos respecto de la recta es consecuencia del error en la *medida*; es decir, se supone que no hay error en los valores x de los puntos (concentraciones).

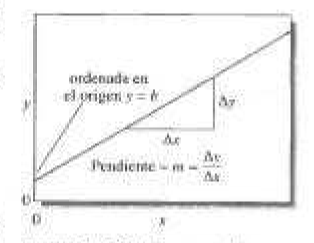


Figura 8.10. Forma pendiente ordenada en el origen de una recta.

▶ Con el análisis lineal por mínimos cuadrados se obtiene la mejor ecuación para la recta entre un conjunto de datos x, y, cuando los datos de x tienen una incertidumbre insignificante.

Ambas suposiciones son aplicables a muchos métodos analíticos, pero recuerde que siempre existe una incertidumbre importante en los datos de x: es posible que el análisis lineal básico de mínimos cuadrados no haga la mejor recta. En tal caso, podría ser necesario un **análisis de correlación** más complejo. Además, el análisis simple por mínimos cuadrados podría no ser apropiado cuando las incertidumbres en los valores de y varían de manera significativa con x. En este caso, quizá sea necesario aplicar a los puntos diferentes factores de ponderación y realizar un **análisis ponderado de mínimos cuadrados**.

Obtención de la recta de mínimos cuadrados Como se muestra en la Figura 8.9, la desviación vertical de cada punto respecto de la recta se conoce como **residual**. La recta generada por el método de mínimos cuadrados es aquella que reduce al mínimo la suma de los cuadrados de los residuales para todos los puntos. Además de proporcionar el mejor ajuste entre los puntos experimentales, el método también proporciona la desviación estándar para m y b.

El método de mínimos cuadrados calcula la suma de los cuadrados de los residuales SS_{resid} y los disminuye de acuerdo con la técnica de cálculo de minimización[17]. El valor de SS_{resid} se obtiene a partir de

$$SS_{resid} = \sum_{i=1}^{N} [y_i - (b + mx_i)]^2$$

donde N es el número de puntos utilizados. El cálculo de la pendiente y de la ordenada en el origen se simplifica cuando se definen tres cantidades, S_{xx}, S_{yy}, y S_{xy}, como sigue:

▶ Las ecuaciones para S_{xx} y S_{yy} son los numeradores de las ecuaciones para la varianza en x y la varianza en y. De igual forma, S_{xy} es el numerador en la covarianza de x y y.

$$S_{xx} = \Sigma(x_i - \bar{x})^2 = \Sigma x_i^2 - \frac{(\Sigma x_i)^2}{N} \quad (8.10)$$

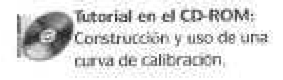
$$S_{yy} = \Sigma(y_i - \bar{y})^2 = \Sigma y_i^2 - \frac{(\Sigma y_i)^2}{N} \quad (8.11)$$

$$S_{xy} = \Sigma(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \Sigma x_i y_i - \frac{\Sigma x_i \Sigma y_i}{N} \quad (8.12)$$

donde x_i y y_i son pares de datos individuales para x y y, N es el número de pares y y $\bar{x}$ y $\bar{y}$ son los valores medios para x y y, es decir, $\bar{x} = \frac{\Sigma x_i}{N}$ y $\bar{y} = \frac{\Sigma y_i}{N}$.

Observe que S_{xx} y S_{yy} son la suma de los cuadrados de las desviaciones de la media para cada uno de los valores de x y y. Las expresiones que se muestran a la derecha de las Ecuaciones 8.10 a 8.12 son más adecuadas cuando se utiliza una calculadora que no tiene integrada la función de regresión.

De las expresiones S_{xx}, S_{yy}, y S_{xy} se puede obtener seis ecuaciones útiles:


Tutorial en el CD-ROM: Construcción y uso de una curva de calibración.

1. La pendiente m de la recta:

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad (8.13)$$

[17] El procedimiento requiere derivar SS_{resid} primero con respecto a m y luego con respecto a b e igualar a cero las derivadas. Esto da lugar a dos ecuaciones con dos incógnitas, m y b, denominadas ecuaciones normales. Las ecuaciones se resuelven para obtener las mejores estimaciones de estos parámetros por mínimos cuadrados.

2. La ordenada en el origen, b:

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \tag{8.14}$$

3. La desviación estándar de la regresión, s_r:

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}} \tag{8.15}$$

4. La Desviación estándar de la pendiente, s_m:

$$s_m = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}} \tag{8.16}$$

5. La desviación estándar de la ordenada en el origen, s_b:

$$s_b = s_r \sqrt{\frac{\Sigma x_i^2}{N\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2}} = s_r \sqrt{\frac{1}{N - (\Sigma x_i)^2/\Sigma x_i^2}} \tag{8.17}$$

6. La desviación estándar de los resultados obtenidos a partir de la curva de calibración, s_c:

$$s_c = \frac{s_r}{m}\sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}} \tag{8.18}$$

La Ecuación 8.18 permite calcular la desviación estándar a partir de la media $\bar{y}_c$ de un conjunto de de M análisis repetidos de incógnitas cuando se utiliza una curva de calibración que contiene N puntos; recuerde que $\bar{y}$ es el valor medio de y para los N datos de calibración. Esta ecuación es sólo aproximada y supone que la pendiente y la ordenada en el origen son parámetros independientes, lo que no es estrictamente cierto.

La desviación estándar respecto a la regresión s_r (véase la Ecuación 8.15) es la desviación estándar para y cuando las desviaciones no se miden a partir de la media de y (como siempre) sino a partir de la línea recta que resulta de la predicción por mínimos cuadrados. El valor de s_r se relaciona con SS_{resid} por medio de

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}[(y_i - (b + mx_i)]^2}{N - 2}} = \sqrt{\frac{SS_{resid}}{N - 2}}$$

En esta ecuación, el número de grados de libertad es $N - 2$, puesto que se pierde un grado de libertad al calcular m y otro más al determinar b. La **desviación estándar de la regresión** se conoce comúnmente como **error estándar de la estimación** y se corresponde con el tamaño de la desviación típica a partir de la recta de regresión estimada. Los Ejemplos 8.4 y 8.5 muestran cómo se usan y calculan estas cantidades. Más adelante, en esta sección, en el ejercicio con la hoja de cálculo se muestra cómo se calculan estas cantidades.

La **desviación estándar de la regresión**, conocida también como **error estándar de la estimación** o sólo **error estándar**, es una medida aproximada de la magnitud de la desviación representativa a partir de la recta de regresión.

EJEMPLO 8.4

Realice un análisis por mínimos cuadrados de los datos experimentales proporcionados en las dos primeras columnas de la Tabla 8.1 y graficados en la Figura 8.9.

TABLA 8.1

Datos del calibrado para la determinación cromatográfica de isooctano en una mezcla de hidrocarburos

% de moles de isooctano, x_i	Área de la señal y_i	x_i^2	y_i^2	x_iy_i
0.352	1.09	0.12390	1.1881	0.38368
0.803	1.78	0.64481	3.1684	1.42934
1.08	2.60	1.16640	6.7600	2.80800
1.38	3.03	1.90440	9.1809	4.18140
1.75	4.01	3.06250	16.0801	7.01750
5.365	12.51	6.90201	36.3775	15.81992

Las columnas 3, 4 y 5 de la tabla contienen los valores calculados para x_i^2, y_i^2 y x_iy_i, respectivamente, donde las sumas son el último elemento de cada columna. Observe que el número de cifras de los valores calculados debe ser el máximo *que permite una calculadora o un computador*, es decir, *el redondeo no se debe llevar a cabo sino hasta haber completado el cálculo.*

Sustituyendo en las Ecuaciones 8.10, 8.11 y 8.12 se tiene que

$$S_{xx} = \Sigma x_i^2 - \frac{(\Sigma x_i)^2}{N} = 6.90201 - \frac{(5.365)^2}{5} = 1.14537$$

$$S_{yy} = \Sigma y_i^2 - \frac{(\Sigma y_i)^2}{N} = 36.3775 - \frac{(12.51)^2}{5} = 5.07748$$

$$S_{xy} = \Sigma x_iy_i - \frac{\Sigma x_i \Sigma y_i}{N} = 15.81992 - \frac{5.365 \times 12.51}{5} = 2.39669$$

Al sustituir estas cantidades en las Ecuaciones 8.13 y 8.14, se obtiene

$$m = \frac{2.39669}{1.14537} = 2.0925 \approx 2.09$$

$$b = \frac{12.51}{5} - 2.0925 \times \frac{5.365}{5} = 0.2567 \approx 0.26$$

Por tanto, la ecuación de la recta de mínimos cuadrados es

$$y = 2.09x + 0.26$$

Esta expresión se sustituye en la Ecuación 8.15 para obtener la desviación estándar de la regresión.

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N-2}} = \sqrt{\frac{5.07748 - (2.0925)^2 \times 1.14537}{5-2}} = 0.1442 \approx 0.14$$

y al sustituir este valor en la Ecuación 8.16 se obtiene la desviación estándar de la pendiente,

$$s_m = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}} = \sqrt{\frac{(0.1442)^2}{1.14537}} = 0.13$$

Por último, de la Ecuación 8.17 se obtiene la desviación estándar de la ordenada en el origen:

$$s_b = 0.1442\sqrt{\frac{1}{5 - (5.365)^2/6.9021}} = 0.16$$

EJEMPLO 8.5

La curva de calibrado determinada en el Ejemplo 8.4 se empleó para la determinación cromatográfica de isooctano en una mezcla de hidrocarburos. Se obtuvo una un área máxima de 2.65. Calcule el porcentaje en moles de isooctano en la mezcla y la desviación estándar si el área fue (a) el resultado de una sola medida y (b) el medio de cuatro medidas.

En cualquier caso, la concentración desconocida se obtiene al despejar x de la ecuación de mínimos cuadrados. El resultado es

$$x = \frac{y - b}{m} = \frac{y - 0.2567}{2.0925} = \frac{2.65 - 0.2567}{2.0925} = 1.144 \text{ mol \%}$$

(a) Sustituyendo en la Ecuación 8.18, se obtiene

$$s_c = \frac{0.1442}{2.0925}\sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{5} + \frac{(2.65 - 12.51/5)^2}{(2.0925)^2 \times 1.145}} = 0.076 \text{ mol \%}$$

(b) Para la media de cuatro medidas

$$s_c = \frac{0.1442}{2.0925}\sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \frac{(2.65 - 12.51/5)^2}{(2.0925)^2 \times 1.145}} = 0.046 \text{ mol \%}$$

Interpretación de los resultados de mínimos cuadrados Cuanto más cercanos están los datos a la línea que se obtiene del análisis por mínimos cuadrados, menores son los residuales. La suma de los cuadrados de los residuales, SS_{resid}, mide la variación de los valores observados de la variable dependiente (los valores de y) que no se pueden explicar por la supuesta relación lineal entre x y y.

$$SS_{resid} = \sum_{i=1}^{N} [y_i - (b + mx_i)]^2 \qquad [8.19]$$

También se puede definir una la suma total de los cuadrados, SS_{tot}, como

$$SS_{tot} = S_{yy} = \Sigma(y_i - \bar{y})^2 = \Sigma y_i^2 - \frac{(\Sigma y_i)^2}{N} \qquad [8.20]$$

La suma total de los cuadrados es una medida de la variación total de los valores observados para las desviaciones y debido a que éstas se miden a partir del valor medio de y.

El coeficiente de determinación (R^2) es una medida de la fracción de la variación total en y que puede explicarse por la relación lineal entre x y y.

Una cantidad importante denominada **coeficiente de determinación** (R^2) mide la fracción de la variación observada en y que se explica por la relación lineal y está dada por

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{resid}}{SS_{tot}} \tag{8.21}$$

Como se muestra en el Ejemplo 8.6, cuanto más cerca de la unidad esté el valor de R^2, el modelo lineal explicará mejor las variaciones de y. La diferencia entre SS_{tot} y SS_{resid} es la suma de los cuadrados debida a la regresión SS_{regr}. A diferencia de SS_{resid}, SS_{regr} es una medida de la variación explicada. Se puede escribir

$$SS_{regr} = SS_{tot} - SS_{resid} \quad \text{y} \quad R^2 = \frac{SS_{regr}}{SS_{tot}}$$

► Una regresión significativa es aquella en la que la variación de los valores de y como resultado de la supuesta relación lineal es grande comparada con la debida al error (residuales). Cuando la regresión es significativa, se obtiene un valor grande de F.

Al dividir la suma de los cuadrados entre el número de grados de libertad en cada caso, se obtienen los valores cuadráticos medios para la regresión y para los residuales (error) y, posteriormente, el valor de F. El valor de F da una indicación de la importancia de la regresión. El valor de F se utiliza para probar la hipótesis nula de que la varianza total en y es igual a la varianza debida al error. Un valor de F menor que el valor de las tablas al nivel de confianza seleccionado indica que se debe aceptar la hipótesis nula y que la regresión no es significativa. Un valor grande de F indica que se debe desechar la hipótesis nula y que la regresión es significativa.

EJEMPLO 8.6

Halle el coeficiente de determinación para los datos cromatográficos del Ejemplo 8.4.

De la relación lineal, para cada valor de x, se puede predecir un valor para y_i. Los valores pronosticados para y_i se representarán con y_i, $\hat{y}_i$. Se puede escribir que $\hat{y}_i = b + mx_i$ y elaborar una tabla de los valores observados, y_i, los valores pronosticados, $\hat{y}_i$, el residual, $y_i - \hat{y}_i$ y los cuadrados de los residuales $(y_i - \hat{y}_i)^2$. Al sumar los últimos valores se obtiene SS_{resid}, como se muestra en la Tabla 8.2.

De la Ecuación 8.4, el valor de $S_{yy} = 5.07748$. Por tanto,

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{resid}}{SS_{tot}} = 1 - \frac{0.0624}{5.07748} = 0.9877$$

Esto muestra que más de un 98% de la variación en el área máxima se puede explicar mediante el modelo lineal.

También se puede calcular SS_{regr} como

$$SS_{regr} = SS_{tot} - SS_{resid} = 5.07748 - 0.06240 = 5.01508$$

TABLA 8.2

Cálculo de la suma de los cuadrados de los residuales

x_i	y_i	$\hat{y}_i$	$y_i - \hat{y}_i$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
0.352	1.09	0.99326	0.09674	0.00936
0.803	1.78	1.93698	−0.15698	0.02464
1.08	2.60	2.51660	0.08340	0.00696
1.38	3.03	3.14435	−0.11435	0.01308
1.75	4.01	3.91857	0.09143	0.00836
5.365	12.51			0.06240

A continuación se calcula el valor de F. Para el análisis se utilizan cinco pares xy. La suma total de los cuadrados tiene 4 grados de libertad asociados, ya que se pierde uno al calcular la media de los valores de y. La suma de los cuadrados debida a los residuales tiene 3 grados de libertad debido a que se estiman dos parámetros, m y b. Por tanto, SS_{regr} sólo tiene 1 grado de libertad, ya que es la diferencia entre SS_{tot} y SS_{resid}. Para este caso, F se calcula a partir de

$$F = \frac{SS_{regr}/1}{SS_{resid}/3} = \frac{5.01508/1}{0.0624/3} = 241.11$$

La posibilidad de que este valor tan grande de F haya ocurrido por probabilidad aleatoria es remota; por consiguiente, se concluye que es una regresión significativa.

Variables transformadas En algunas ocasiones una relación teórica o el examen de los residuales de una regresión lineal sugieren una alternativa para un modelo lineal simple. En algunos casos se puede usar un análisis lineal por mínimos cuadrados después de unas transformaciones sencillas que se muestran en la Tabla 8.3.

A pesar de que es muy común la transformación de variables, se debe prestar atención a algunas advertencias. El método lineal de mínimos cuadrados proporciona la mejor estimación de las variables transformadas, pero es posible que no sean las óptimas si se transforman de nuevo para obtener estimaciones de los parámetros originales. Con los métodos de regresión no lineales se podrían obtener mejores estimaciones de los parámetros originales. El método de variables transformadas no proporciona buenas estimaciones si los errores no tienen una distribución normal. La estadística producida por el análisis ANOVA después de la transformación siempre se refiere a las variables transformadas.

TABLA 8.3

Transformaciones para linealizar las funciones

Función	Transformación para linealizar	Ecuación resultante
Exponencial: $y = be^{mx}$	$y' = \ln(y)$	$y' = \ln(b) + mx$
Potencia: $y = bx^m$	$y' = \log(y), x' = \log(x)$	$y' = \log(b) + mx'$
Recíproca $y = b + m\left(\frac{1}{x}\right)$	$x' = \frac{1}{x}$	$y = b + mx'$



USO DE EXCEL PARA OBTENER MÍNIMOS CUADRADOS

Con Excel es muy sencillo hacer un análisis lineal por mínimos cuadrados. Este tipo de análisis se puede efectuar de varias maneras: por medio de las ecuaciones presentadas en este capítulo, empleando las funciones incluidas en Excel o mediante la herramienta para el análisis de los datos por regresión. Debido a que la opción más sencilla es el empleo de las funciones predeterminadas de Excel, éstas se estudiarán con más detalle y se verá cómo se pueden utilizar para evaluar los datos analíticos.

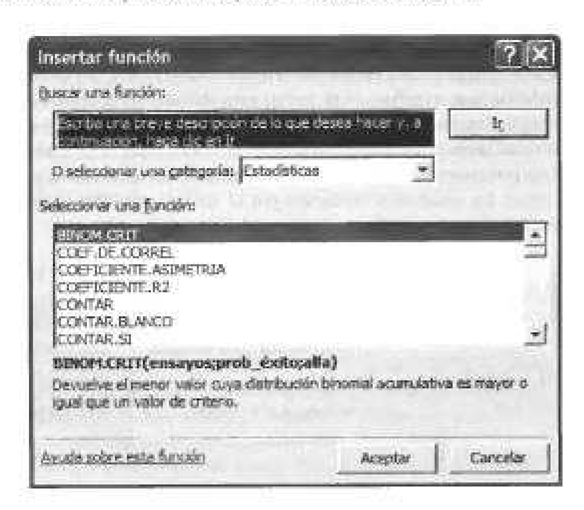
Pendiente y ordenada en el origen

Como es costumbre, se inicia con una hoja de cálculo en blanco. Introduzca los datos de la Tabla 8.1 en la hoja de cálculo, de modo que aparezca como se muestra a continuación.

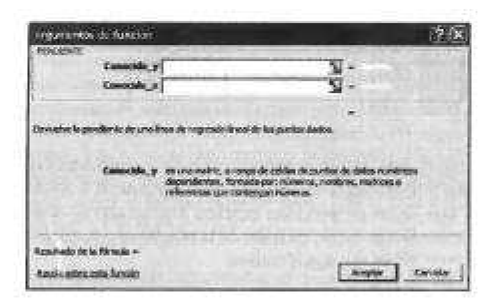
	A	B	C
1		x	y
2		0.352	1.09
3		0.803	1.78
4		1.08	2.6
5		1.38	3.03
6		1.75	4.01
7			
8	Pendiente		
9	Ordenada en el origen		
10			
11			



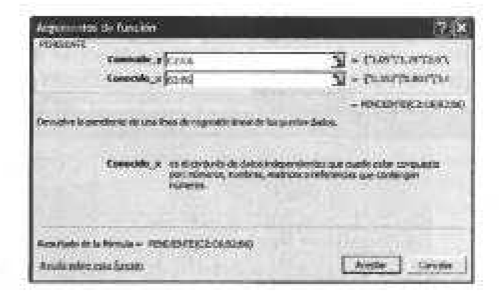
Ahora seleccione la celda B8 y presione en el icono Insertar función que se muestra al margen de modo que aparezca la ventana Insertar función; seleccione Estadísticas. La ventana es parecida a la que se muestra a continuación.



Observe que aparecen muchas funciones estadísticas en la ventana marcada como «Seleccione una función»: Utilice el ratón para desplazar la lista hasta que llegue a la función PENDIENTE y presione sobre ella. El nombre de la función aparece en negrita debajo de la ventana izquierda y debajo de ésta aparece una descripción de la función. Lea la descripción de la función pendiente y presione Aceptar. La siguiente ventana aparece debajo de la barra de fórmulas.



Revise la información que se da en la ventana y en la barra de fórmulas. La función PENDIENTE() aparece en la barra de fórmulas sin argumentos, así que se deben seleccionar los datos que utilizará Excel para determinar la pendiente de la recta. Ahora haga clic en el botón de selección en el extremo derecho de la caja de valores de_y, utilice el ratón para seleccionar las celdas C2:C6, y presione la tecla [↵]). De manera similar, haga clic en el botón de selección de la caja de valores de x y seleccione las celdas B2:B6; luego, presione [↵]), lo que dará como resultado la siguiente ventana.



Además de las celdas de referencia para los datos x e y, la ventana muestra a la derecha algunos de los primeros datos y despliega el resultado del cálculo de la pendiente. Ahora presione el botón Aceptar y la pendiente de la recta aparecerá en la celda B8.

Primero haga clic en la celda B9 y después en el icono Insertar función. Repita el procedimiento anterior, pero ahora seleccione la función INTERSECCIÓN.EJE. Cuando aparezca la ventana de esta función, seleccione valores de y y valores de x, como antes y presione el botón Aceptar. Cuando haya terminado, la hoja de trabajo deberá verse así:

	A	B	C
1		x	y
2		0.352	1.09
3		0.803	1.78
4		1.08	2.6
5		1.38	3.03
6		1.75	4.01
7			
8	Pendiente	2.092507	
9	Ordenada en el origen	0.256741	
10			

En este momento es posible que desee comparar estos resultados con los obtenidos para la pendiente y la ordenada en el origen en el Ejemplo 8.4. Se debe observar en este momento que Excel proporciona muchos dígitos que no son significativos. Después de calcular la desviación estándar de la pendiente y de la ordenada en el origen se verá cuántas cifras son significativas.

Cómo usar la función ESTIMACIÓN.LINEAL

A continuación se verá cómo la función ESTIMACIÓN.LINEAL lleva a cabo muchas funciones importantes en un solo procedimiento. Primero seleccione con el ratón una matriz de dos celdas de ancho y una altura de cinco, tal como E2:F6. En seguida presione en el icono Insertar función, seleccione Estadísticas y ESTIMACIÓN.LINEAL en las ventanas respectivas y haga clic en Aceptar. Seleccione valores de y y valores de x como lo hizo antes, a continuación haga clic en la caja marcada como «Constantes» y escriba **verdadero**. También escriba **verdadero** en la caja etiquetada como Estadísticas. Observe que al presionar cada una de estas dos cajas aparece debajo de ellas una descripción del significado de estas variables lógicas. Para activar la función ESTIMACIÓN.LINEAL deberá presionar la combinación bastante inusual de teclas **Ctrl+Shift+[↵]**. Esta combinación debe utilizarse siempre que ejecute una función en una matriz de celdas. Ahora la hoja de trabajo debe tener la siguiente apariencia:

E2 fx {=ESTIMACIÓN.LINEAL(C2:C6,B2:B6,VERDADERO,VERDADERO)}

	A	B	C	D	E	F
1		x	y			
2		0.352	1.09		2.092507	0.256741
3		0.803	1.78		0.134749	0.158318
4		1.08	2.6		0.987712	0.144211
5		1.38	3.03		241.1465	3
6		1.75	4.01		5.016089	0.062391
7						
8	Pendiente	2.092507				
9	Ordenada en el origen	0.256741				

Como podrá observar, las celdas E2 y F2 contienen la pendiente y la ordenada en el origen de la recta de mínimos cuadrados. Las celdas E3 y F3 son las respectivas desviaciones estándar de la pendiente y la ordenada en el origen. La celda E4 contiene el coeficiente de determinación (R^2). La desviación estándar de la regresión (s_r, error estándar de la estimación) se localiza en la celda F4. Cuanto más pequeño sea el valor de s_r, mejor será el ajuste. El cuadrado del error estándar de la estimación es el cuadrado medio de los residuales (error). El valor de la celda E5 es el estadístico F.

La celda F5 contiene el número de grados de libertad asociado con el error. Por último, las celdas E6 y F6 contienen la suma de los cuadrados de la regresión y la suma de los cuadrados de los residuales, respectivamente. Observe que el valor de F se puede calcular con estas últimas cantidades, como se describió en la página 205.

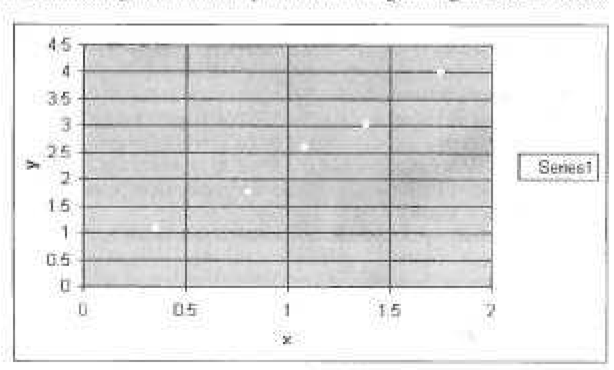
Es importante observar que el número de cifras significativas que se conserve en el análisis de mínimos cuadrados depende del uso que se haga a los datos. Si los resultados se van a utilizar para otras operaciones en la hoja de cálculo, espere hasta obtener los resultados finales antes de redondear a un número adecuado de cifras significativas. Excel proporciona 15 dígitos de precisión numérica, por lo que, en general, las operaciones hechas en la hoja de cálculo no contribuyen a la incertidumbre en los resultados. Las respuestas finales basadas en la ecuación de mínimos cuadrados se deben redondear de manera que concuerden con las incertidumbres reflejadas en las desviaciones estándar de la pendiente y la ordenada en el origen y en el error estándar de la estimación. Las desviaciones estándar de la pendiente y la ordenada en el origen para este ejemplo hacen pensar que, a lo sumo, se debe expresar la pendiente y la ordenada en el origen sólo con dos decimales. Así, los resultados por mínimos cuadrados de la pendiente y la ordenada en el origen se pueden expresar como 2.09 ± 0.13 y 0.26 ± 0.16, respectivamente, o como 2.1 ± 0.1 y 0.3 ± 0.2.

Cómo trazar una gráfica de los datos y el ajuste de mínimos cuadrados

Es habitual y útil trazar una gráfica de los datos y de la línea ajustada por mínimos cuadrados similar a la Figura 8.9. El Asistente para gráficos de Excel hace que la construcción de estas gráficas sea relativamente fácil. Hay varias formas de mostrar al mismo tiempo los puntos y la línea prevista por Excel. Una forma consiste en representar gráficamente los valores previstos para $\hat{y}$ los valores de y experimentales. Los valores previstos se muestran en la Tabla 8.2. La forma más sencilla es pedir que Excel agregue la línea, llamada Línea de tendencia.

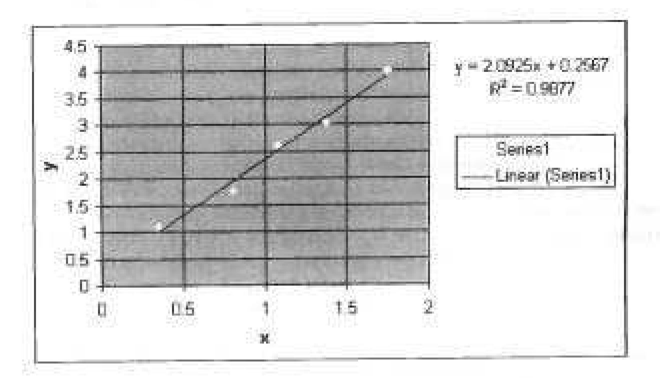


Para representar gráficamente los puntos, seleccione los datos *xy* (celdas B2:D6) de la hoja de trabajo original. Haga clic el icono Asistente para gráficos que se muestra al margen. Seleccione XY(Dispersión) de la lista tipos estándar y haga clic en Siguiente>. Cuando aparezca la ventana Paso 2 de 4, haga clic de nuevo en Siguiente>. Presione la pestaña Líneas de división y marque Líneas de división principales en Eje de valores (X). A continuación haga clic en la pestaña Títulos y escriba **x** en el espacio en blanco para el Eje de valores (X) y después escriba **y** en el espacio para el Eje de valores (Y). Por último haga clic Finalizar para obtener la siguiente gráfica de los datos.



Ahora haga clic con el botón derecho del ratón en cualquier punto y luego haga clic en Agregar línea de tendencia.... En Tipo, seleccione Lineal y en Opciones marque mostrar ecuación en la gráfica y mostrar el valor de *R* al cuadrado en la gráfica. Ahora

presione Aceptar. Para ajustar el grosor de la recta haga clic con el botón derecho del ratón sobre la recta y seleccione Formato de línea de tendencia... En Tramas seleccione una línea con del grosor deseado. También puede desplazar la ecuación y R^2 a un lugar más conveniente, como se muestra en la siguiente gráfica.



Como una extensión de este ejercicio, modifique su hoja de cálculo de manera que incluya una columna para los residuales, como se muestra en la Tabla 8.2. Elabore una gráfica de residuales en función de x. Las gráficas de residuales son muy útiles para detectar cualquier desviación sistemática de los puntos experimentales con respecto a la recta de mínimos cuadrados. Asegúrese de guardar la hoja de cálculo en un archivo para que sirva de consulta posterior y pueda utilizarse en el análisis de datos de laboratorio.

Aunque nos hemos centrado en las relaciones de calibración lineales, en química analítica se presentan casos en los que se utiliza una calibración no lineal. Algunas veces la relación entre la respuesta analítica y la concentración es esencialmente no lineal. En otros casos la no linealidad surge porque las disoluciones no tienen un comportamiento ideal. En cualquier caso se puede utilizar la regresión no lineal para elaborar el **modelo de calibración**[18].

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 4 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* se introduce otra forma de realizar el análisis de mínimos cuadrados. La herramienta Análisis de Regresión tiene la ventaja de producir una tabla ANOVA completa para los resultados. A partir de la ventana de Regresión se puede obtener una gráfica del ajuste y los residuales. Una concentración desconocida se determina con la curva de calibración, y se utiliza un análisis estadístico para encontrar la desviación estándar de la concentración.

Errores en la calibración con un estándar externo

Cuando se emplean estándares externos, se supone que cuando en la muestra y el estándar esté presente la misma concentración de analito, se obtendrá la misma respuesta. Por tanto, la relación funcional de calibrado entre la respuesta y la concen-

[18] Véase D. M. Bates y D. G. Watts, *Nonlinear Regression Analysis and Its Applications*, Nueva York: Wiley, 1988.

tración del analito también debe ser aplicable a la muestra. Por lo general, en una determinación no se utiliza la respuesta original del instrumento. En vez de eso, la respuesta analítica original se corrige al medir un **blanco**. El **blanco ideal** es idéntico a la muestra, pero sin analito. En la práctica, con muestras complejas, es muy tedioso o imposible preparar un blanco ideal y se tienen que hacer ciertas consideraciones. Con frecuencia un blanco real es un **blanco de disolvente**, que contiene el mismo disolvente en el que se disolvió la muestra, o un **blanco de reactivos** que contiene el disolvente más los reactivos usados en la preparación de la muestra.

Incluso con correcciones de blanco, hay varios factores que pueden hacer que falle la suposición básica del método del estándar externo. Los efectos matriz debidos a especies extrañas en la muestra que no están presentes en los estándares o en el blanco hacen que las mismas concentraciones de analito en la muestra y los estándares den respuestas diferentes. Las diferencias en las variables experimentales en el momento de medir el blanco, la muestra y el estándar también pueden invalidar la función de calibrado establecida. Aun cuando la suposición básica es válida, todavía puede haber errores debidos a la contaminación durante el muestreo o los pasos de preparación de la muestra.

También pueden ocurrir errores sistemáticos durante el proceso de calibrado, por ejemplo, si los estándares se preparan de forma incorrecta. La exactitud con la que se preparan los estándares depende de la exactitud de las técnicas gravimétricas y volumétricas, así como del equipo utilizado. La forma química de los estándares debe ser idéntica a la del analito en la muestra; un diferente estado de oxidación, isomerización o complejación del analito puede alterar la respuesta. Una vez preparados los estándares, la concentración puede variar debido a la descomposición, volatilización o adsorción en las paredes del recipiente. Una contaminación de los estándares también puede producir una mayor concentración del analito que la que se esperaba. Puede producirse un error sistemático si existe algún sesgo en el modelo de calibración. Por ejemplo, puede haber errores si la función de calibrado se obtiene sin utilizar los estándares suficientes para obtener una buena estimación estadística de los parámetros.

◄ Para evitar errores sistemáticos en la calibración, los estándares se deben preparar con exactitud y su estado químico debe ser idéntico al del analito en la muestra. Los estándares deben ser estables en cuanto a la concentración, por lo menos mientras dure el proceso de calibración.

Los errores aleatorios también pueden influir en la exactitud de los resultados obtenidos de las curvas de calibración. En la Ecuación 8.18 se puede ver que la desviación estándar de la concentración del analito s_c, obtenida de una curva de calibrado, es menor cuando la respuesta $\bar{y}_c$ está cercana al valor medio de $\bar{y}$. El punto $\bar{x}, \bar{y}$, representa el centroide de la recta de regresión. Los puntos cercanos a este valor se determinan con mayor certidumbre que los que están alejados del centroide. En la Figura 8.11 se muestra una curva de calibrado con límites de confianza. Observe que las medidas realizadas cerca del centro de la curva tienen menos incertidumbre en la concentración del analito que las realizadas en los extremos.

8C.3. Reducción de errores en los procedimientos analíticos

Hay varios pasos a seguir para asegurar la exactitud en los procedimientos analíticos[15]. La mayoría de ellos dependen de minimizar o corregir los errores que podrían darse en el paso de la medida. Sin embargo, se debe observar que la exactitud y la precisión globales de un análisis podrían estar limitadas no por el paso de la medida sino por factores como el muestreo, la preparación de la muestra y la calibración, como se analizó antes en este capítulo.

[15] Para un estudio más extenso sobre la minimización de errores, véase J. D. Ingle, Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, pp. 176-183. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1988.

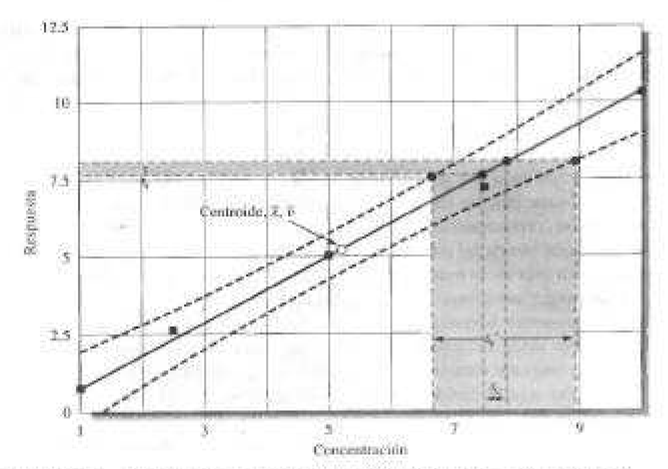


Figura 8.11. Efecto de la incertidumbre de la curva de calibrado. Las líneas punteadas muestran los límites de confianza para las concentraciones determinadas por la recta de regresión. Observe que las incertidumbres aumentan en los extremos de la gráfica. Por lo general, se estima la incertidumbre en la concentración del analito sólo a partir de la desviación estándar de la respuesta. Como se puede observar, la incertidumbre de la curva de calibrado puede aumentar de manera significativa la incertidumbre en la concentración del analito, de s_c a s_c'.

RECUADRO 8.3

Calibración multivariante

El procedimiento de mínimos cuadrados que se acaba de describir es un ejemplo de un procedimiento de calibración de una sola variable debido a que sólo se utiliza una respuesta por muestra. El proceso de relacionar múltiples respuestas del instrumento frente un analito o una mezcla de analitos se conoce como **calibración multivariante**. Los métodos de calibración multivariante[30] se han hecho muy populares en los últimos años ya que se cuenta con nuevos instrumentos que producen respuestas multidimensionales (absorbancia de varias muestras a múltiples longitudes de onda, espectro de masas de componentes separados por cromatografía, etcétera). Los métodos de calibración multivariante son muy eficaces. Se pueden utilizar para determinar al mismo tiempo varios componentes en mezclas y permiten obtener redundancia en las medidas para mejorar la precisión. Recuerde que repetir una medida N veces proporciona una mejora igual a $\sqrt{N}$ en la precisión del valor medio. Estos métodos también se pueden utilizar para detectar la presencia de interferencias que no se identificarían en una calibración univariante.

Las técnicas multivariante son **métodos de calibración inversos**. En los métodos normales de mínimos cuadrados, con frecuencia conocidos como **métodos clásicos de mínimos cuadrados**, la respuesta del sistema se ajusta como una función de la concentración del analito. En los métodos inversos, las concentraciones se manejan como función de las respuestas. Esto último tiene ciertas ventajas en cuanto a que las concentraciones se predicen con exactitud incluso en presencia de fuentes de interferencia químicas y físicas. En los métodos clásicos, es necesario con-

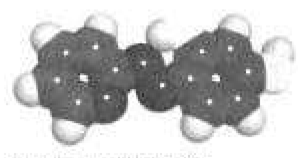
[30] Para una explicación más detallada, véase K. R. Beebe, R. J. Pell y M. B. Seasholtz, *Chemometrics: A practical Guide*, Capítulo 5. Nueva York: Wiley, 1998; H. Martens y T. Naes, *Multivariate Calibration*. Nueva York, 1989.

siderar los componentes del sistema en el modelo matemático producido (ecuación de regresión).

Los métodos comunes de calibración multivariante son **la regresión lineal múltiple**, **la regresión parcial por mínimos cuadrados** y **la regresión de componentes principales**. Éstos difieren en la forma exacta en que se utilizan las variaciones en los datos (respuestas) para predecir la concentración. Varias compañías ofrecen programas para llevar a cabo la calibración multivariante. El uso de métodos estadísticos de variables múltiples para el análisis cuantitativo es parte de una subdisciplina de la química, denominada **quimiometría**.

La determinación multicomponente de Ni(II) y Ga(III) en mezclas es un ejemplo del uso de la calibración multivariante[21]. Ambos metales reaccionan con 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) para formar compuestos coloreados. Los espectros de absorción de los productos son ligeramente diferentes, y se forman a velocidades ligeramente distintas. Se puede sacar ventaja de estas pequeñas diferencias para realizar determinaciones simultáneas de los metales en mezclas. En un análisis, se utilizaron 16 muestras estándar que contenían los dos metales para obtener el modelo de calibrado. Con un espectrómetro provisto de un sistema de diodos integrados (véase el Capítulo 25) se tomaron los datos para 26 intervalos de tiempo y a 26 longitudes de onda. Se determinaron las concentraciones de los metales en el intervalo de μM en muestras desconocidas a pH 8.5 con errores relativos menores de un 10% mediante regresión parcial por mínimos cuadrados y regresión de los componentes principales.

Estructura química de 4-(2-piridilazo)-resorcinol.



Modelo molecular de PAR

Separaciones

La purificación de las muestras por métodos de separación es una forma importante de minimizar los errores debidos a posibles interferencias de la matriz de la muestra. Técnicas como la filtración, precipitación, diálisis, extracción con disolventes, volatilización, intercambio iónico y cromatografía son muy útiles para eliminar de la muestra posibles componentes que causen interferencia. Sin embargo, la mayoría de los métodos de separación son lentos y pueden aumentar la probabilidad de pérdidas de algún analito o de contaminaciones de la muestra. A pesar de esto, en muchos casos las separaciones son la única forma de eliminar alguna especie que cause interferencia. Algunos instrumentos modernos cuentan con un dispensador de muestra automatizado que incluye un paso de separación (inyección de flujo o cromatografía).

Saturación, modificación de matriz y enmascaramiento

En el **método de saturación** las especies que causan interferencia se agregan a muestras, estándares y blancos de modo que el efecto interferente se hace independiente de su concentración original en la muestra. Sin embargo, esto puede disminuir la sensibilidad y «detectabilidad» del analito.

[21] T. F. Cullen y S. R. Crouch, *Anal. Chim. Acta*, **2000**, *407*, 135.

Un **modificador de matriz** es una especie que por *sí* misma no causa interferencia, pero que se agrega a las muestras, estándares y blancos en cantidad suficiente para conseguir que la respuesta analítica sea independiente de la concentración de las especies que producen interferencia. Por ejemplo, se podría agregar una disolución reguladora para mantener el pH dentro de ciertos límites sin tomar en cuenta el pH de la muestra. Algunas veces se agrega un **agente enmascarante**, que reacciona selectivamente con la especie interferente para formar un complejo que ya no interfiere.

En los dos métodos se debe tener cuidado de que los reactivos agregados no contengan cantidades importantes del analito o de otras especies interferentes.

Dilución y ajuste de matriz

El **método de dilución** se puede utilizar a veces si las especies interferentes no producen un efecto importante por debajo de cierto nivel de concentración. Con este método, el efecto de la interferencia se reduce simplemente al diluir la muestra. La dilución podría influir en la capacidad para detectar el analito o en la exactitud y precisión de la medida, por lo que es necesario tener cuidado cuando se utiliza este método.

► Los errores en los procedimientos se pueden reducir mediante saturación con especies interferentes, adición de modificadores de matriz o agentes de enmascaramiento, dilución de la muestra o ajuste de matriz de la muestra.

Con el **método de ajuste de matriz** se intenta duplicar la matriz de la muestra al agregar los constituyentes principales a las disoluciones estándar y al blanco. Por ejemplo, en el análisis de muestras de agua de mar para la determinación de trazas de metales, los estándares se pueden preparar en agua de mar sintética que contenga Na^+, K^+, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+} y otros componentes. Las concentraciones de estas especies son bien conocidas en el agua de mar y son aproximadamente constantes. En algunos casos, el analito se puede eliminar de la muestra original y usar los demás componentes para preparar estándares y blancos. De nuevo, se debe tener cuidado de que los reactivos agregados no contengan el analito o causen otros efectos de interferencia.

Un **estándar interno** es una especie de referencia, química y físicamente similar al analito, que se agrega a muestras, estándares y blancos. Se representa la relación entre la respuesta del analito y la del estándar interno frente a la concentración del analito.

Método del estándar interno

En el **método del estándar interno** se adiciona a las muestras, estándares y blancos una cantidad conocida de una especie de referencia. La señal de respuesta no es la del analito, sino la *relación* entre la señal del analito y la de la especie de referencia. Se elabora una curva de calibración en la que el eje *y* es la relación de respuestas y el eje *x* es, como siempre, la concentración del analito en los estándares. En la Figura 8.12 se muestra el uso del método del estándar interno para respuestas en forma de pico.

El método del estándar interno puede compensar cierto tipo de errores si éstos influyen en el analito y la especie de referencia en la misma proporción. Por ejemplo, si el efecto de la temperatura es de igual magnitud tanto en el analito como en la especie de referencia, al tomar la relación se compensan las variaciones de temperatura. Para que tenga lugar la compensación, se ha de eligir una especie de referencia con propiedades químicas y físicas semejantes a las del analito. En el Ejemplo 8.7 se muestra el uso de un estándar interno en espectrometría de llama.

En el **método de las adiciones de estándar**, se agrega una cantidad conocida de una disolución estándar del analito a una porción de la muestra. Se miden las respuestas antes y después de la adición y se utilizan para obtener la concentración del analito. De manera alternativa, se realizan múltiples adiciones a varias porciones de la muestra. En el método de las adiciones de estándar se supone que la respuesta es lineal. Esto se debe confirmar siempre o bien utilizar el **método de las adiciones múltiples** para verificar la linealidad.

Métodos de adición de estándar

El **método de las adiciones de estándar** se utiliza cuando es difícil o imposible duplicar la matriz de la muestra. Por lo general, se adiciona a la muestra una cantidad o cantidades conocidas de una disolución estándar del analito. En el método de adiciones estándar de un solo punto, se toman dos porciones de la muestra. Una porción se mide como de costumbre, pero a la segunda porción se le agrega una cantidad conocida de la disolución estándar de analito. Ambas respuestas se utilizan

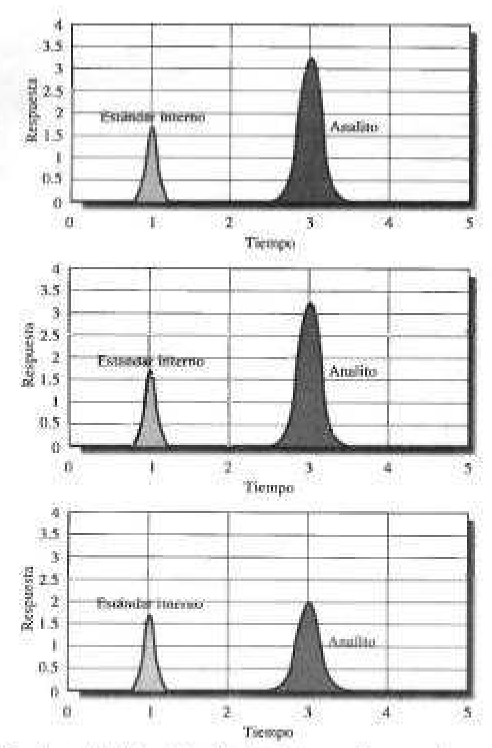


Figura 8.12. Ilustración del método del estándar interno. Se agrega a las muestras, estándares y blancos una cantidad fija del estándar interno. En la curva de calibrado se representa la relación entre la señal del analito con respecto a la del estándar interno frente a la concentración del analito.

EJEMPLO 8.7

La intensidad de las líneas de emisión de llama puede estar influenciada por distintos factores instrumentales, entre otros, la temperatura de la llama, el flujo de disolución y el rendimiento del nebulizador. Las variaciones en estos factores se compensan si se utiliza el método del estándar interno. En este caso se adiciona la misma cantidad del estándar interno a mezclas que contienen cantidades conocidas del analito y a las muestras de concentración desconocida del analito. A continuación se toma la relación de la intensidad de la línea del analito con respecto a la del estándar interno. El estándar interno debe estar ausente inicialmente en la muestra a analizar.

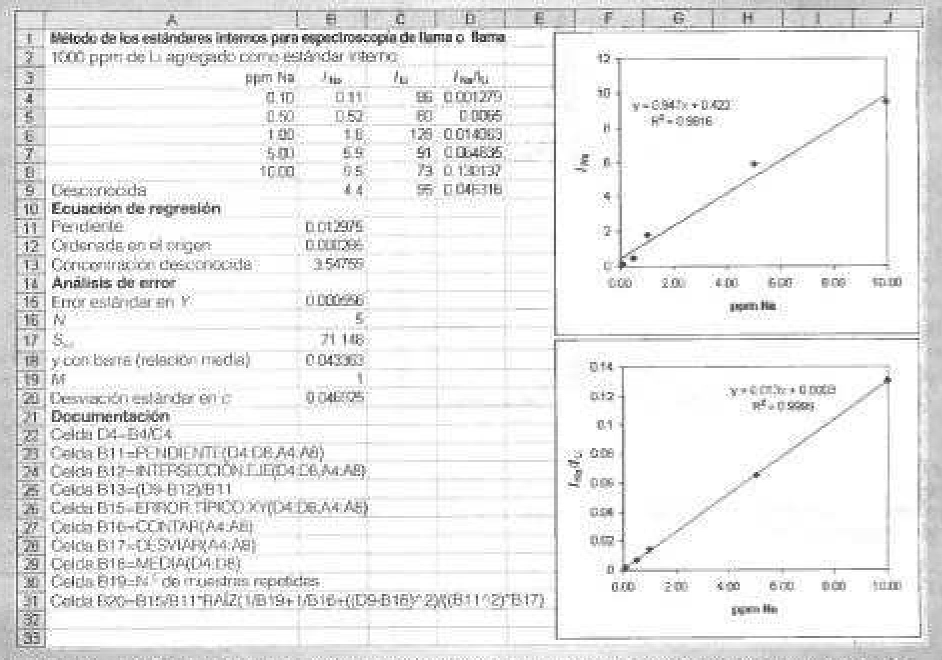
En la determinación de sodio por emisión de llama, es común agregar litio como estándar interno. Los siguientes datos se obtuvieron para disoluciones que contenían Na y 1000 ppm de Li.

ppm Na	Intensidad de emisión del Na	Intensidad de emisión del Li
0.10	0.11	86
0.50	0.52	80
1.00	1.8	128
5.00	5.9	91
10.00	9.5	73
Desconocida	4.4	95

(continúa)

Elabore una hoja de cálculo para determinar la relación entre la intensidad del sodio y la del litio y represéntela en función de la concentración del sodio en ppm. También represente gráficamente la intensidad del sodio frente a las ppm de sodio. Determine la concentración desconocida y su desviación estándar.

En la Figura 8.13 se muestra la hoja de cálculo. Los datos se introducen en las columnas A y C. En las celdas D4 hasta D9 se calcula la relación de intensidades con la fórmula que se muestra en la celda de documentación A22. En la gráfica superior de la figura se muestra la curva de calibrado normal. La gráfica inferior es la curva de calibrado con el estándar interno. Observe la mejora en la curva de calibrado al usar el estándar interno. Las estadísticas de la regresión lineal se calculan en las celdas B11 a B20 por medio del mismo método descrito en la Sección 8C.2. Las estadísticas se calculan mediante las fórmulas de las celdas de documentación A23 hasta A31. Se comprueba que la concentración desconocida de sodio es 3.55 ± 0.05 ppm.



	A	B	C	D
1	**Método de los estándares internos para espectroscopia de llama o flama**			
2	1000 ppm de Li agregado como estándar interno			
3	ppm Na	I_{Na}	I_{Li}	I_{Na}/I_{Li}
4	0.10	0.11	86	0.001279
5	0.50	0.52	80	0.0065
6	1.00	1.8	128	0.014063
7	5.00	5.9	91	0.064835
8	10.00	9.5	73	0.130137
9	Desconocida	4.4	95	0.046316
10	**Ecuación de regresión**			
11	Pendiente	0.012975		
12	Ordenada en el origen	0.000266		
13	Concentración desconocida	3.54759		
14	**Análisis de error**			
15	Error estándar en Y	0.000696		
16	N	5		
17	S_{xx}	71.148		
18	y con barra (relación media)	0.043363		
19	M	1		
20	Desviación estándar en c	0.046095		
21	**Documentación**			
22	Celda D4=B4/C4			
23	Celda B11=PENDIENTE(D4:D8,A4:A8)			
24	Celda B12=INTERSECCIÓN.EJE(D4:D8,A4:A8)			
25	Celda B13=(D9-B12)/B11			
26	Celda B15=ERROR.TÍPICO.XY(D4:D8,A4:A8)			
27	Celda B16=CONTAR(A4:A8)			
28	Celda B17=DESVIAR(A4:A8)			
29	Celda B18=MEDIA(D4:D8)			
30	Celda B19=N.° de muestras repetidas			
31	Celda B20=B15/B11*RAÍZ(1/B19+1/B16+((D9-B18)^2)/((B11^2)*B17))			
32				
33				

Figura 8.13. Hoja de cálculo para ilustrar el método del estándar interno en la determinación de sodio por emisión de llama.

entonces para calcular la concentración desconocida, suponiendo una relación lineal entre la respuesta y la concentración del analito (véase el Ejemplo 8.8). En el **método de adiciones múltiples**, a varias alícuotas de la muestra se le agregan cantidades conocidas de la disolución estándar del analito y se obtiene una curva de calibración de adiciones múltiples. Con el método de adiciones múltiples se comprueba en parte que se cumple la relación lineal entre la respuesta y la concentración del analito. En el Capítulo 26 se amplía la explicación del método de adiciones múltiples, empleado en la espectroscopia de absorción molecular (Figura 26.8).

El método de adiciones de estándar es muy eficaz cuando se utiliza adecuadamente. Primero, debe efectuarse una buena medida del blanco para que las especies extrañas no contribuyan a la respuesta analítica. Segundo, la curva de calibrado para el analito debe ser lineal en la matriz de la muestra. El método de adiciones múlti-

EJEMPLO 8.8

El método de adiciones estándar de un solo punto se utilizó en la determinación de fosfato por el método de azul de molibdeno. Se trató una muestra de 2.00 mL de orina con reactivos de azul de molibdeno para formar una especie que absorbe a 820 nm. Posteriormente, la muestra se diluyó a 100.00 mL. Para una alícuota de 25.00 mL se obtuvo una lectura en el instrumento (absorbancia) de 0.428 (solución 1). La adición de 1.00 mL de una disolución que contiene 0.0500 mg de fosfato a una segunda alícuota de 25.00 mL dio una absorbancia de 0.517 (solución 2). Utilice estos datos para calcular la concentración de fosfato en la muestra en miligramos por mililitro, suponiendo una relación lineal entre la absorbancia y la concentración y que se hizo una medida con un blanco.



Modelo molecular del ion fosfato (PO_4^{3-}).

La absorbancia de la primera disolución está dada por

$$A_1 = kc_u$$

donde c_u es la concentración desconocida de fosfato en la primera solución y k es una constante de proporcionalidad. La absorbancia de la segunda solución está dada por

$$A_2 = \frac{kV_u c_u}{V_t} + \frac{kV_s c_s}{V_t}$$

donde v_u es el volumen de la disolución de concentración desconocida de fosfato (25.00 mL), v_s es el volumen agregado de la disolución estándar de fosfato (1.00 mL), v_t es el volumen total después de la adición (26.00 mL) y c_s es la concentración de la disolución estándar (0.500 mg mL^{-1}). Si en la primera ecuación se despeja k y el resultado se sustituye en la segunda ecuación, se resulta que el valor de c_u es

$$c_u = \frac{A_1 c_s V_s}{A_2 V_t - A_1 V_u}$$

$$= \frac{0.428 \times 0.0500 \text{ mg mL}^{-1} \times 1.00 \text{ mL}}{0.517 \times 26.00 \text{ mL} - 0.428 \times 25.00 \text{ mL}} = 0.0780 \text{ mg mL}^{-1}$$

Ésta es la concentración de la muestra diluida. Para obtener la concentración de la muestra original de orina es necesario multiplicar por 100.00/2.00. De esta manera,

$$\text{concentración de fosfato} = 0.00780 \text{ mg mL}^{-1} \times 100.00 \text{ mL}/2.00 \text{ mL}$$
$$= 0.390 \text{ mg mL}^{-1}$$

ples permite verificar esta suposición. Una desventaja importante del método de adiciones múltiples es que se requiere tiempo extra para hacer las adiciones y las medidas. El beneficio principal es la posible compensación de los efectos de interferencia complejos que podrían ser desconocidos para el usuario.

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 4 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se muestra un procedimiento de adiciones estándar múltiple. Como ejemplo se utiliza la determinación de estroncio en agua de mar con espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente. Se prepara la hoja de trabajo y se elabora la gráfica de las adiciones de estándar. Se obtiene la concentración desconocida de Sr y su desviación estándar.

8D CONCEPTOS IMPORTANTES DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS

Los procedimientos analíticos se caracterizan con varios parámetros de calidad como exactitud, precisión, sensibilidad, límite de detección e intervalo dinámico. En el Capítulo 5 se estudiaron los conceptos generales de exactitud y precisión. En esta sección se describen los parámetros de calidad adicionales que se utilizan comúnmente y se analizan la validación y el informe de resultados analíticos.

8D.1. Sensibilidad y límite de detección

La palabra **sensibilidad** es comúnmente empleada para describir un método analítico. Por desgracia, en ocasiones se utiliza de manera indiscrimina e incorrecta. La definición más utilizada para sensibilidad es la sensibilidad de calibración, o el cambio en la señal de respuesta por cambio unitario en la concentración de analito. Por tanto, la **sensibilidad de calibración** es la pendiente de la curva de calibrado, como se muestra en la Figura 8.14. Si la curva de calibrado es lineal, la sensibilidad es constante e independiente de la concentración. Si no es lineal, la sensibilidad cambia al cambiar la concentración y no es un solo valor.

La sensibilidad de calibración no indica qué diferencias de concentraciones se pueden detectar. El ruido en las señales de respuesta ha de considerarse desde un punto de vista cuantitativo en cuanto a qué diferencias se pueden detectar. Por esta razón, a veces se denomina **sensibilidad analítica**. La sensibilidad analítica es la relación entre la pendiente de la curva de calibrado respecto y la desviación estándar de la señal analítica a una determinada concentración de analito. Por lo general, la sensibilidad analítica depende en gran medida de la concentración.

El **límite de detección (LD)** es la concentración más pequeña que se puede detectar con un cierto nivel de confianza. Toda técnica analítica tiene un límite de detección. En el caso de los métodos que emplean una curva de calibrado, el límite de detección se define como la concentración del analito que produce una respuesta con un factor de confianza k mayor que la desviación estándar del blanco, s_b, como se muestra en la Ecuación 8.22.

$$\mathrm{LD} = \frac{ks_b}{m} \qquad (8.22)$$

donde m es la sensibilidad de la calibración. Por lo general, se elige un factor k de 2 o 3. Un valor k de 2 corresponde a un nivel de confianza del 92.1%, en tanto que un valor k de 3 corresponde a un nivel de confianza del 98.3%[22].

[22] Véase J. D. Ingle, Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, p. 174. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1988.

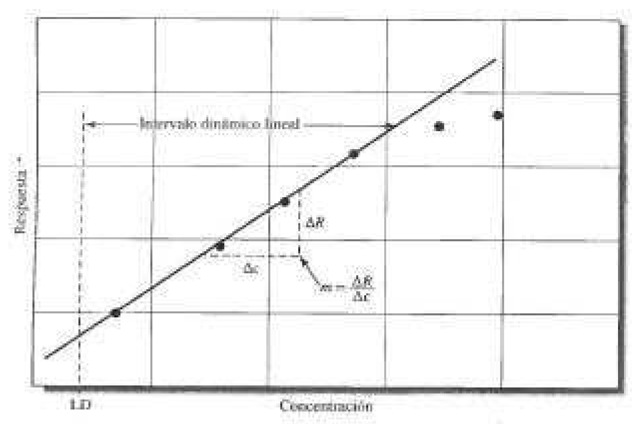


Figura 8.14. Curva de calibrado de respuesta, R, en función de la concentración, c. La pendiente de la curva de calibración se denomina sensibilidad de calibrado, m. El límite de detección (LD) señala la menor concentración que se puede medir a un nivel de confianza específico.

Es posible que los límites de detección que calculan los investigadores o las compañías que fabrican instrumentos no puedan aplicarse a las muestras reales. Por lo general, los valores calculados se obtienen para estándares ideales con instrumentos optimizados. Sin embargo, estos límites son de utilidad cuando se comparan métodos o instrumentos.

8D.2. Intervalo dinámico lineal

Por lo general, el **intervalo dinámico lineal** de un método analítico se refiere al intervalo de concentración en el que se puede realizar la determinación con una curva de calibrado lineal. El límite inferior del intervalo dinámico se suele considerar como el límite de detección. El extremo superior del intervalo se toma como la concentración a la que la señal analítica, o la pendiente de la curva de calibrado, se desvía en una cierta cantidad especificada, de la relación lineal. Por lo general, una desviación de 5% de la linealidad se considera el límite superior. Las desviaciones de la linealidad son comunes a concentraciones elevadas como resultado de las respuestas no ideales del detector o efectos químicos. Algunas técnicas analíticas, como la espectrometría de absorción, son lineales sólo dentro de 1 o 2 órdenes de magnitud. Otros métodos, como la espectrometría de masas, pueden exhibir linealidad entre 4 y 5 órdenes de magnitud.

Debido a su simplicidad matemática y porque facilita la detección de una respuesta anormal, se prefiere una curva de calibrado lineal. Con las curvas de calibrado lineales se pueden utilizar pocos estándares y aplicar un procedimiento de regresión lineal. Se pueden usar curvas de calibrado no lineales, pero se necesitan más estándares para establecer la función de calibración. Lo deseable es obtener un intervalo dinámico lineal grande debido a que se puede determinar un amplio intervalo de concentraciones sin realizar diluciones. En algunas determinaciones, como la de sodio en el suero sanguíneo, sólo se requiere un intervalo dinámico pequeño debido a que las variaciones de la concentración de sodio en humanos son bastante pequeñas.

8D.3. Aseguramiento de calidad de los resultados analíticos

Cuando los métodos analíticos se aplican a problemas reales, se debe evaluar constantemente la calidad de los resultados, así como la calidad del funcionamiento de las he-

rramientas e instrumentos. Las actividades principales para el control de calidad son la validación de los resultados y la presentación de informes[22]. A continuación se da una breve descripción de cada uno.

Gráficos de control

Un **gráfico de control** es una representación secuencial de alguna característica que es un criterio de calidad.

Una **gráfico de control** es una representación secuencial de una característica importante para el aseguramiento de la calidad. El gráfico muestra también los límites estadísticos de variación permisibles para la característica que se mide.

Como ejemplo considere el seguimiento del funcionamiento de una balanza analítica moderna. Tanto la exactitud como la precisión de la balanza se pueden monitorizar al determinar de manera periódica la masa de un estándar. De esta forma se puede determinar si las medidas realizadas en días consecutivos están dentro de ciertos límites de la masa del estándar. Estos límites se denominan **límite de control superior** (LCS) y **límite de control inferior** (LCI). Se definen como

$$\text{LCS} = \mu + \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$\text{LCI} = \mu - \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$$

donde μ es la media poblacional para la medida de la masa, σ es la desviación estándar de la población para la medida y N es el número de réplicas que se obtienen de cada muestra. La media poblacional y la desviación estándar para la masa del estándar se deben estimar en estudios anteriores. Observe que el LCS y el LCI son iguales a tres veces la desviacion estándar en cada lado de la media poblacional y forman un intervalo en el cual se espera que caigan las medidas de la masa en el 99.7% de las ocasiones.

La Figura 8.15 es una gráfica de control típica para una balanza analítica. Los datos de la masa se tomaron durante 20 días consecutivos para una masa estándar de 20.000 g certificada por el *National Institute of Standards and Technology*. Cada día se hicieron cinco réplicas. A partir de experimentos independientes, se encontró que las estimaciones de la media poblacional y la desviación estándar eran μ = 20.000 g y σ = 0.00012 g.

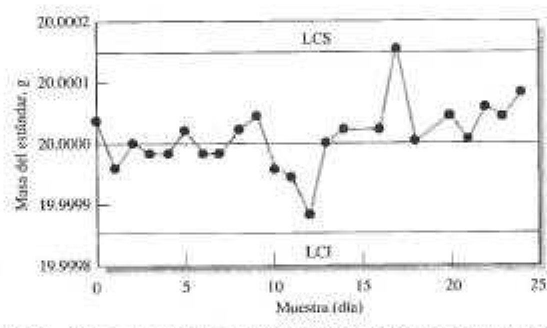
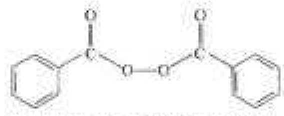


Figura 8.15. Gráfico de control para una balanza analítica moderna. Los resultados fluctúan de manera normal alrededor de la media, con excepción del resultado obtenido el día 17. Al investigar la razón, se llegó a la conclusión de que el valor cuestionable se debió a que el platillo de la balanza estaba sucio. LCS = límite de control superior; LCI = límite de control inferior.

[22] Para mayor información, véase J. K. Taylor, *Quality Assurance of Chemical Measurements*, Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1987.

respectivamente. Para la media de cinco medidas, $3 \times (0.00012/\sqrt{5}) = 0.00016$. Por tanto, el valor del LCS es igual a 20.00016 g y el valor del LCI es igual a 19.99984 g. Con estos valores y las masas medias de cada día se construye la gráfica de control mostrada en la Figura 8.15. Siempre que la masa media de la muestra se encuentre entre el LCS y el LCI, se dice que se tiene control estadístico sobre la balanza. El día 17, la balanza se salió del control y se hizo una investigación para encontrar la causa. En este ejemplo, resultó que el día 17 la limpieza de la balanza no se realizó de manera adecuada, por lo que había polvo en el platillo. Es bastante sencillo detectar las desviaciones sistemáticas respecto de la media con un gráfico de control.


Estructura del peróxido de benzoilo.


Modelo molecular del peróxido de benzoilo

En otro ejemplo, se utilizó un gráfico de control para controlar la producción de medicamentos que contienen peróxido de benzoilo, que se utilizan para tratar el acné. El peróxido de benzoilo es un bactericida eficaz cuando se aplica sobre la piel como crema o gel que contiene un 10% del principio activo. La Food and Drug Administration (FDA) regula estas sustancias. Por tanto, las concentraciones de peróxido de benzoilo deben monitorizarse y mantenerse bajo control estadístico. El peróxido de benzoilo es un agente oxidante que se puede combinar con un exceso de yoduro para producir yodo, que se titula con una solución patrón de tiosulfato de sodio para obtener la medida de la cantidad de peróxido de benzoilo en la muestra.

El gráfico de control de la Figura 8.16 muestra los resultados de 89 lotes de producción de una crema que contiene un 10% nominal de peróxido de benzoilo medido en días consecutivos. Cada muestra está representada por el porcentaje medio de peróxido de benzoilo determinado a partir de los resultados de cinco titulaciones de diferentes muestras analíticas de la crema.

En la gráfica se observa que hasta el día 83 el proceso de fabricación estaba bajo control estadístico, con fluctuaciones aleatorias normales en la cantidad de peróxido de benzoilo. El día 83 el sistema se salió del control, con un drástico y sistemático aumento por encima del LCS. Este incremento causó una gran preocupación en el departamento de producción hasta que se descubrió y corrigió la causa. Estos ejemplos muestran la efectividad de los gráficos de control para la presentación de los datos de control de calidad en diferentes situaciones.

Validación

La validación determina lo apropiado de un análisis para proveer la información deseada. La validación se puede aplicar a muestras, metodologías y datos. Con frecuencia es el analista el que lleva a cabo la validación, aunque también puede hacerla el personal de supervisión.

La validación de muestras tiene como fin aceptar las muestras como miembros de la población en estudio, admitir las muestras para las medidas, establecer la autenticidad de las muestras y decidir si es necesario un nuevo muestreo. En el proceso de validación las muestras pueden ser rechazadas atendiendo a cuestiones sobre la identidad de la muestra, manejo de la muestra o por tener conocimiento de que la forma de toma de la muestra no fue la adecuada o hay incertidumbre. Por ejemplo, la contaminación en la toma de muestras de sangre como prueba para un análisis forense sería una razón para rechazar las muestras.

Hay varias formas de validar los métodos analíticos. Algunos se analizaron en la Sección 5B.4. Los métodos más comunes son el análisis de los materiales de referencia estándar, cuando se dispone de ellos, el análisis por un método analí-

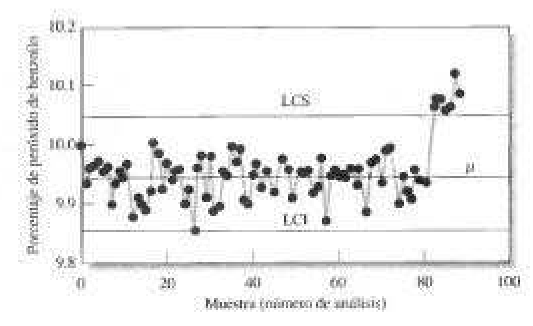


Figura 8.16. Gráfico de control para controlar la concentración de peróxido de benzoílo en un preparado comercial para el tratamiento del acné. El proceso de fabricación se salió del control estadístico con la muestra 83 y mostró un cambio sistemático en la concentración media. LCS = límite de control superior; LCI = límite de control inferior.

tico distinto, el análisis de muestras enriquecidas y el análisis de muestras sintéticas con una composición química parecida a la de las muestras a analizar. Tanto analistas como laboratorios deben demostrar periódicamente la validez de los métodos y las técnicas que utilizan.

La validación de los datos es el paso final antes de publicar los resultados. Este proceso se inicia con la validación de las muestras y los métodos utilizados. A continuación, y después de haber realizado una comprobación completa para eliminar errores en el muestreo y manejo de la muestra, en la realización de los análisis, en la identificación de las muestras y en los cálculos, se dan a conocer los datos con los límites de incertidumbre estadísticamente válidos.

Informe de resultados analíticos

Cada laboratorio tiene sus propios formatos para la presentación de los informes. Sin embargo, se pueden mencionar algunas guías generales. Siempre que sea posible, los informes deben seguir el procedimiento de buenas prácticas de laboratorio (BPL)[24].

Por lo general, los resultados analíticos se deben publicar como el valor medio y la desviación estándar. En algunas ocasiones se da la desviación estándar de la media en lugar de la del conjunto de datos. Cualquiera de éstas es aceptable, siempre que lo que se presente esté claro. También se debe incluir el intervalo de confianza para la media. Por lo general, resulta razonable emplear un nivel de confianza de 95% pues no es demasiado permisivo ni demasiado restrictivo. De nuevo, se debe especificar de manera explícita el intervalo y su nivel de confianza. También, cuando resulte apropiado, se deben incluir los resultados de las diferentes pruebas estadísticas aplicadas a los datos, así como el rechazo de cualquier resultado alejado de la media junto con el criterio que llevó a tomar la decisión.

Las cifras significativas son importantes cuando se dan a conocer los resultados. Éstas se deben basar en la evaluación estadística de los datos. Siempre que sea posible se debe seguir el convenio para las cifras significativas estudiado en la Sección 6D.1, y el redondeo de los datos se debe hacer siguiendo las indicaciones cuidadosamente.

De ser posible, la representación gráfica debe incluir las barras de error en los datos para indicar su incertidumbre. Algunos programas de gráficos que permiten al

[24] J. K. Taylor, *Quality Assurance of Chemical Measurements*, pp. 113-114. Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1987.

usuario seleccionar diferentes límites de barras de error, $\pm 1s$, $\pm 2s$ y así sucesivamente, mientras que otros programas seleccionan de manera automática el tamaño de las barras de error. De ser posible, se indicarán también la ecuación de regresión y sus estadísticos.

La validación y el informe de los resultados analíticos no es la parte más agradable de un análisis, pero pueden considerarse como partes muy importantes. La validación nos da indicación sobre la fiabilidad de las conclusiones que se puedan sacar. El informe es con frecuencia la parte «pública» del procedimiento y puede darse a conoce en audiencias, juicios, aplicaciones de patentes u otros acontecimientos importantes.

TRABAJOS EN INTERNET

Vaya a **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, seleccione Web Works y localice la sección del Capítulo 8. Seleccione el vínculo para la página de NIST. Busque información sobre Standard Reference Materials (SRMs) en el área correspondiente a Food and Agriculture. Averigüe el SRM para la harina de arroz y busque el Certificate of Análisis. ¿Para cuántos elementos hay valores certificados? ¿Cuáles son?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

*8.1. Describa los pasos de una operación de muestreo.

8.2. ¿Cuál es el objetivo del paso de muestreo en un análisis?

*8.3. ¿Qué factores determinan el peso de una muestra bruta?

8.4. Los siguientes resultados se obtuvieron para la determinación de calcio en una muestra de piedra caliza NIST: % CaO = 50.38, 50.20, 50.31, 50.22 y 50.41. Se obtuvieron cinco muestras brutas de una carga de piedra caliza. Los valores medios porcentuales de CaO para las muestras brutas fueron 49.53, 50.12, 49.60, 49.87 y 50.49. Calcule la desviación estándar relativa asociada al paso de muestreo.

*8.5. Se necesita un recubrimiento que pese por lo menos 3.00 mg para asegurar la calidad de una tableta farmacéutica. En un muestreo aleatorio de 250 tabletas se comprobó que en 14 tabletas no se cumplió el requisito.
(a) Utilice esta información para estimar la desviación estándar relativa para la medida.
(b) ¿Cuál es el intervalo de confianza a un 90% para el número de tabletas no satisfactorias?
(c) Suponiendo que la fracción de rechazos permanece sin cambio, ¿cuántas tabletas se deben tomar para asegurar una desviación estándar relativa de un 10% en la medida?

8.6. Algunos cambios en el método utilizado para recubrir las tabletas disminuyeron el porcentaje de rechazos de 5.6% (véase el Problema 8.5) a 2.0%. ¿Cuántas tabletas deben tomarse para llevar a cabo la inspección si la desviación estándar relativa aceptable en la medida debe ser
*(a) 25%? (b) 10%? *(c) 5%? (d) 1%?

*8.7. El mal manejo del contenedor cargado con 750 cajas de vino hizo que se rompieran algunas botellas. El asegurador propuso establecer la reclamación sobre el 20.8% del valor del embarque, a partir de una muestra aleatoria de 250 botellas en la que 52 se estrellaron o rompieron. Calcule:
(a) la desviación estándar relativa de la evaluación del asegurador;
(b) la desviación estándar absoluta para las 750 cajas (12 botellas por caja);
(c) el intervalo de confianza al 90% para el número total de botellas;
(d) el tamaño necesario de un muestreo aleatorio para obtener una desviación estándar relativa de un 5.0%, suponiendo una proporción de botellas rotas de un 21%.

8.8. Se considera que alrededor del 15% de las partículas de un embarque de un mineral de plata es argentita, Ag_2S (d = 7.3 g cm^{-3}, 87% Ag); el resto son compuestos de sílice (d = 2.6 g cm^{-3}) y en esencia no contienen plata.
(a) Calcule el número de partículas que se deben tomar para la muestra bruta si la desviación estándar relativa debida al muestreo debe ser igual o menor de un 1%.

(b) Estime la masa de la muestra bruta, suponiendo que las partículas son esféricas y tienen un diámetro medio de 4.0 mm.

(c) La muestra que se tomó para el análisis pesó 0.600 g y contiene el mismo número de partículas que la muestra bruta. ¿Qué diámetro de partículas satisface este criterio?

*8.9. En la determinación de plomo en una muestra de pintura se sabe que la varianza del muestreo es 10 ppm y la varianza de la medida es de 4 ppm. Se considerarán dos esquemas de muestreo:

Esquema a: Tome cinco incrementos de muestra y combínelos. Realice un análisis por duplicado para la muestra mezclada.

Esquema b: Tome tres incrementos de muestra y lleve a cabo un análisis por duplicado de cada uno.

¿Qué esquema de muestreo, si lo hay, debe tener la menor varianza de la media?

8.10. Los siguientes datos representan la concentración de glucosa en el suero sanguíneo de un paciente adulto. Se tomaron muestras de sangre al paciente durante 4 días consecutivos y se analizaron por triplicado. La varianza para una muestra es una estimación de la varianza de la medida, en tanto que la varianza de cada día refleja tanto la varianza de la medida como la varianza del muestreo.

Día	Concentración de glucosa, mg/100 mL		
1	62	60	63
2	58	57	57
3	51	47	48
4	54	59	57

(a) Realice un análisis de varianza y verifique si las concentraciones medias varían significativamente día a día.

(b) Estime la varianza del muestreo.

(c) ¿Cuál es la mejor forma de disminuir la varianza global?

*8.11. El vendedor de una mina afirma que tomó una muestra aleatoria de un mineral que pesó aproximadamente 5 lb y tenía un diámetro de partícula medio de 5.0 mm. La inspección reveló que alrededor de un 1% de la muestra era argentita (vea el Problema 8.8), y el resto tenía una densidad de 2.6 g cm^{-3} aproximadamente y no contenía plata. El posible comprador insistió en conocer el contenido de plata con un error relativo no mayor de un 5%. ¿La muestra proporcionada por el vendedor fue lo suficientemente grande para permitir dicha evaluación?

8.12. Un método para la determinación del corticosteroide acetato de metilprednisolona en disoluciones obtenidas de preparaciones farmacéuticas arrojó un valor medio de 3.5 mg mL^{-1}, con una desviación estándar de 0.2 mg mL^{-1}. Para el control de calidad, la incertidumbre relativa en la concentración no debe ser mayor de un 5%. ¿Cuántas muestras de cada lote se deben analizar para asegurar que la desviación estándar relativa no sea mayor de un 5% al nivel de confianza del 95%?

8.13. La concentración del ion sulfato en el agua natural se puede determinar midiendo la turbidez que resulta al agregar un exceso de $BaCl_2$ a una cantidad conocida de la muestra. Un turbidímetro, instrumento empleado para hacer este análisis, se calibró con varias soluciones estándar de Na_2SO_4. En la calibración se obtuvieron los siguientes datos:

mg SO_4^{2-}/L, C_x	Lectura del turbidímetro, R
0.00	0.06
5.00	1.48
10.00	2.28
15.0	3.98
20.0	4.61

Suponga que existe una relación lineal entre la lectura del instrumento y la concentración.

(a) Represente gráficamente los datos y trace «a ojo» una recta por los puntos.

*(b) Calcule la pendiente y la ordenada en el origen por mínimos cuadrados para la «mejor» recta entre los puntos.

(c) Compare la línea recta de la relación determinada en (b) con la de (a).

*(d) Aplique ANOVA y halle el valor de R^2, el valor ajustado de R^2 y el significado de la regresión. Comente sobre la interpretación de estos valores.

(e) Obtenga la concentración de sulfato en una muestra que dio una lectura en el turbidímetro de 2.84. Averigüe la desviación estándar absoluta y el coeficiente de variación.

*(f) Repita los cálculos de (e) suponiendo que 2.84 fue la media de seis lecturas del turbidímetro.

8.14. Los siguientes datos se obtuvieron en la calibración de un electrodo de iones calcio para la determinación de pCa. Se sabe que existe una relación lineal entre el potencial y pCa.

pCa = $-\log [Ca^{2+}]$	E, mV
5.00	−53.8
4.00	−27.7
3.00	+2.7
2.00	+31.9
1.00	+65.1

(a) Represente gráficamente los datos y dibuje «a ojo» una línea a través de los puntos.
(b) Encuentre la expresión de mínimos cuadrados para la mejor línea recta a través de los puntos. Dibuje la recta.
(c) Aplique ANOVA y obtenga los estadísticos de la tabla de ANOVA. Comente el significado de la estadística ANOVA.
(d) Calcule el pCa de una disolución de suero en la que el potencial del electrodo fue de 10.7 mV. Calcule las desviaciones estándar absoluta y relativa para pCa si el resultado se obtuvo para una sola medida de voltaje.
(e) Calcule las desviaciones estándar absoluta y relativa para pCa si la lectura en milivoltios en (d) fue la media de dos medidas. Repita los cálculos suponiendo que la lectura es la media de ocho medidas.

8.15. Los siguientes datos son las áreas máximas relativas en cromatogramas de disoluciones patrón de metil vinil cetona (MVK).

Concentración de MVK, mmol/L	Área máxima relativa
0.500	3.76
1.50	9.16
2.50	15.03
3.50	20.42
4.50	25.33
5.50	31.97

*(a) Determine los coeficientes de la recta con el mejor ajuste por medio del método de mínimos cuadrados.
(b) Elabore una tabla de ANOVA.
(c) Represente gráficamente la recta de mínimos cuadrados así como los puntos experimentales.
*(d) Una muestra de MVK dio un área máxima relativa de 10.3. Calcule la concentración de MVK en la solución.
(e) Suponga que el resultado en (d) representa una sola medida o la media de cuatro medidas. Calcule las respectivas desviaciones estándar absoluta y relativa.
*(f) Repita los cálculos de (d) y (e) para una muestra que dio un área máxima de 22.8.

8.16. Los datos de la siguiente tabla se obtuvieron durante una determinación colorimétrica de glucosa en suero sanguíneo.

Concentración glucosa, mM	Absorbancia, A
0.0	0.002
2.0	0.150
4.0	0.294
6.0	0.434
8.0	0.570
10.0	0.704

(a) Suponiendo una relación lineal, calcule las estimaciones de mínimos cuadrados para la pendiente y la ordenada en el origen.
(b) ¿Cuáles son las desviaciones estándar de la pendiente y la ordenada en el origen? ¿Cuál es el error estándar de la estimación?
(c) Determine los intervalos de confianza al 95% para la pendiente y la ordenada en el origen.
(d) Una muestra de suero dio una absorbancia de 0.350. Calcule el intervalo de confianza al 95% para la glucosa en la muestra.

8.17. Los datos de la siguiente tabla representan el potencial del electrodo E en función de la concentración, c.

E, mV	Concentración, c, en mol L^{-1}
106	0.20000
115	0.07940
121	0.06310
139	0.03160
153	0.02000
158	0.01260
174	0.00794
182	0.00631
187	0.00398
211	0.00200
220	0.00126
226	0.00100

*(a) Transforme los datos a E en función de valores de $-\log c$.
(b) Represente gráficamente E en función de $-\log c$ y calcule la estimación de mínimos cuadrados para la pendiente y la ordenada en el origen. Escriba la ecuación de mínimos cuadrados.
*(c) Calcule los límites de confianza al 95% para la pendiente y la ordenada en el origen.
(d) Utilice la prueba de F para comentar el significado de la regresión.
*(e) Calcule el error estándar de la estimación, el coeficiente de correlación y el coeficiente de correlación múltiple.

8.18. Se hizo un estudio para determinar la energía de activación E_A de una reacción química. La constante de velocidad k se determinó en función de la temperatura T, y se obtuvieron los datos de la siguiente tabla.

Temperatura, T, K	k, s^{-1}
599	0.00054
629	0.0025
647	0.0052
666	0.014
683	0.025
700	0.064

Los datos deben ajustarse a un modelo lineal de la forma $\log k = \log A - E_A/(2.303RT)$, donde A es un factor preexponencial y R es la constante de los gases.

(a) Ajuste los datos a una recta de la forma $\log k = a - 1000b/T$.

(b) Calcule la pendiente, la ordenada en el origen y el error estándar de la estimación.

(c) Observe que $E_A = -b \times 2.303R \times 1000$ y calcule la energía de activación y su desviación estándar. (Utilice $R = 1.987$ cal mol^{-1} K^{-1}.)

(d) Una predicción teórica dio $E_A = 41.00$ kcal mol^{-1} K^{-1}. Pruebe la hipótesis nula de que E_A tiene este valor a un nivel de confianza de 95%.

*8.19. Se puede determinar agua en muestras sólidas por espectroscopia infrarroja. Se va a medir el contenido de agua de sulfato de calcio hidratado empleando carbonato de calcio como estándar interno para compensar algunos errores en el procedimiento. Se prepararon una serie de disoluciones estándar que contienen sulfato de calcio dihidratado y una cantidad conocida y constante del estándar interno. También se preparó una solución con el producto de contenido de agua desconocido y se le puso la misma cantidad del estándar interno. Se midió la absorbancia del compuesto dihidratado a una longitud de onda ($A_{muestra}$) junto con la del estándar interno a otra longitud de onda ($A_{estándar}$). Se obtuvieron los siguientes resultados.

$A_{muestra}$	$A_{estándar}$	% de agua
0.15	0.75	4.0
0.23	0.60	8.0
0.19	0.31	12.0
0.57	0.70	16.0
0.43	0.45	20.0
0.37	0.47	Desconocida

(a) Represente gráficamente la absorbancia de la muestra ($A_{muestra}$) en función del porcentaje de agua y determine si la representación es lineal a partir de las estadísticas de regresión.

(b) Represente gráficamente la relación $A_{muestra}/A_{estándar}$ en función del porcentaje de agua y comente si el uso del estándar interno mejora la linealidad con respecto al caso (a). Si mejora la linealidad, ¿a qué se debe?

(c) Calcule el porcentaje de agua desconocido usando los datos del estándar interno.

8.20. El potasio se puede determinar por espectrometría de emisión de flama (fotometría de flama) utilizando un estándar interno de litio. Los siguientes datos se obtuvieron para disoluciones estándar de KCl y una disolución desconocida que contiene una cantidad constante y conocida de LiCl como estándar interno. Las intensidades se corrigieron al restarles la intensidad de un blanco.

Concentración de K, ppm	Intensidad de la emisión de K	Intensidad de la emisión de Li
1.0	10.0	10.0
2.0	15.3	7.5
5.0	34.7	6.8
7.5	65.2	8.5
10.0	95.8	10.0
20.0	110.2	5.8
Desconocida	47.3	9.1

(a) Represente gráficamente la intensidad de emisión de K en función de la concentración de K y determine la linealidad a partir de los estadísticos de regresión.

(b) Represente gráficamente la relación de la intensidad de K y la intensidad de Li en función de la concentración de K y compare la linealidad resultante con la del apartado (a). ¿Por qué el estándar interno mejora la linealidad?

(c) Calcule la concentración de K en la disolución desconocida.

*8.21. Se determinó cobre en una muestra de agua de río por espectrometría de absorción atómica y el método de adiciones de estándar. Para la adición, se agregaron 100.0 μL de un estándar de Cu, de 1000.0 μg/mL, a 100.0 mL de solución. Se obtuvieron los siguientes datos:

Absorbancia del blanco reactivo = 0.020

Absorbancia de la muestra = 0.520

Absorbancia de la muestra más la adición − blanco = 1.020

(a) Calcule la concentración de cobre en la muestra.

(b) Estudios posteriores demostraron que el blanco reactivo usado para obtener estos datos fue inadecuado y que la absorbancia real del blanco fue 0.100. Encuentre la concentración de cobre con el blanco adecuado y determine el error ocasionado por utilizar un blanco incorrecto.

8.22. Se utilizó el método de las adiciones de estándar para la determinación de nitrito en una muestra de suelo. Se mezcló una alícuota de 1.00 mL de la muestra con 24.00 mL de un reactivo colorimétrico y el nitrito se transformó en un producto coloreado con una absorbancia de 0.300 corregida por medio del blanco. A 50.00 mL de la muestra original, se le agregó 1.00 mL de una solución patrón de nitrito 1.00×10^{-3} M. Se siguió el mismo procedimiento de formación de color y la nueva absorbancia fue de 0.530. ¿Cuál es la concentración de nitrito en la muestra original, antes de la dilución?

*8.23. Los siguientes resultados de absorción atómica se obtuvieron en la determinación de Zn en una table-

ta multivitamínica. Los valores de absorbancia se corrigieron con el blanco de reactivos adecuado (c_{Zn} = 0.0 ng/mL). El valor medio para el blanco fue 0.0000 con una desviación estándar de 0.0047 unidades de absorbancia.

c_{Zn}, ng/mL	A
5.0	0.0519
5.0	0.0463
5.0	0.0485
10.0	0.0980
10.0	0.1033
10.0	0.0925
Tableta de muestra	0.0672
Tableta de muestra	0.0614
Tableta de muestra	0.0661

(a) Halle los valores absorbancia media para los estándares de 5.0 y 10.0 ng/mL y para la tableta de muestra. Averigüe la desviación estándar de estos valores.

(b) Encuentre la mejor recta de mínimos cuadrados a través de los puntos en c_{Zn} = 0.0, 5.0 y 10.0 ng/mL. Calcule la sensibilidad de la calibración y la sensibilidad analítica.

(c) Calcule el límite de detección para un valor de k igual a 3. ¿A qué nivel de confianza corresponde?

(d) Calcule la concentración de Zn en la tableta de muestra y la desviación estándar en la concentración.

8.24. Se realizaron medidas de emisión atómica para determinar sodio en una muestra de suero sanguíneo. Se obtuvieron las siguientes intensidades de emisión para estándares de 5.0 y 10.0 ng/mL y para la muestra de suero. Las intensidades de emisión se corrigieron para cualquier emisión del blanco. El valor medio para la intensidad del blanco (c_{Na} = 0.0) fue 0.000 con una desviación estándar de 0.00071 (unidades arbitrarias).

c_{Na}, ng/mL	Intensidad de emisión
5.0	0.51
5.0	0.49
5.0	0.48
10.0	1.02
10.0	1.00
10.0	0.99
Suero	0.71
Suero	0.77
Suero	0.78

(a) Calcule los valores de intensidad de emisión medio para los estándares de 5.0 y 10.0 ng/mL y para la muestra de suero. Calcule las desviaciones estándar de estos valores.

(b) Encuentre la mejor recta de mínimos cuadrados que pase por los puntos en los que c_{Na} = 0.0, 0.5 y 10.0 ng/mL. Calcule la sensibilidad de calibración y la sensibilidad analítica.

(c) Calcule el límite de detección para valores de k de 2 y 3. ¿A qué nivel de confianza corresponden?

(d) Calcule la concentración de Na en la muestra de suero y la desviación estándar de la concentración.

*8.25. Los siguientes datos representan las medidas hechas en un proceso durante 30 días. Se realizó una medida por día. Si supone que 30 medidas son suficientes para que $\bar{x} \rightarrow \mu$ y $s \rightarrow \sigma$, calcule la media de los valores, la desviación estándar y los límites de control superior e inferior. Represente gráficamente los datos junto con las cantidades estadísticas y determine si el proceso siempre estuvo bajo control estadístico.

Día	Valor	Día	Valor	Día	Valor
1	49.8	11	49.5	21	58.8
2	48.4	12	50.5	22	51.3
3	49.8	13	48.9	23	50.6
4	50.8	14	49.7	24	48.8
5	49.6	15	48.9	25	52.6
6	50.2	16	48.8	26	54.2
7	51.7	17	48.6	27	49.3
8	50.5	18	48.1	28	47.9
9	47.7	19	53.8	29	51.3
10	50.3	20	49.6	30	49.3

8.26. La siguiente tabla contiene las medias y las desviaciones estándar para seis medidas diarias de la pureza de un polímero en un proceso. La pureza se controló durante 24 días. Determine la media global y la desviación estándar de las medidas y elabore un gráfico de control con los límites de control superior e inferior. ¿Alguna de las medias indica una pérdida del control estadístico?

Día	Media	DE	Día	Media	DE
1	96.50	0.80	13	96.64	1.59
2	97.38	0.88	14	96.87	1.52
3	96.85	1.43	15	95.52	1.27
4	96.64	1.59	16	96.08	1.16
5	96.87	1.52	17	96.48	0.79
6	95.52	1.27	18	96.63	1.48
7	96.08	1.16	19	95.47	1.30
8	96.48	0.79	20	96.43	0.75
9	96.63	1.48	21	97.06	1.34
10	95.47	1.30	22	98.34	1.60
11	97.38	0.88	23	96.42	1.22
12	96.85	1.43	24	95.99	1.18

8.27. **Problema con alto grado de dificultad.** Zwanziger y Sârbu[25] realizaron un estudio para validar métodos analíticos e instrumentos. Los siguientes datos son los resultados obtenidos en la determinación de mercurio en desperdicios sólidos, por espectroscopia de absorción atómica, utilizando dos métodos diferentes de preparación de muestras: un método de digestión por microondas y un método de digestión tradicional.

x, concentración de mercurio, ppm (método tradicional)	*y*, concentración de mercurio, ppm (método de microondas)
7.32	5.48
15.80	13.00
4.60	3.29
9.04	6.84
7.16	6.00
6.80	5.84
9.90	14.30
28.70	18.80

(a) Realice un análisis por mínimos cuadrados con los datos de la tabla, suponiendo que el método tradicional (x) es la variable independiente. Determine la pendiente, la ordenada en el origen, el valor de R^2, el error estándar y cualquier otro estadístico importante.

(b) Represente gráficamente los resultados obtenidos en el apartado (a) y obtenga la ecuación de la recta de regresión.

(c) Ahora suponga que el método de digestión con microondas (y) es la variable dependiente, realice de nuevo un análisis de regresión y determine los estadísticos importantes.

(d) Represente gráficamente los datos del inciso (c) y determine la ecuación de regresión.

(e) Compare la ecuación de la regresión obtenida en el apartado (b) con la ecuación del apartado (d). ¿Por qué son diferentes?

(f) ¿Existe alguna contradicción entre el procedimiento que realizó y las suposiciones del método de mínimos cuadrados? ¿Qué clase de análisis estadístico sería más adecuado que el lineal por mínimos cuadrados al tratar conjuntos de datos de este tipo?

(g) Busque el artículo de la referencia 25 y compare sus resultados con los presentados en el artículo para el Ejemplo 4 en la Tabla 2. Como podrá observar, sus resultados son distintos de los de los autores. ¿Cuál es la explicación más probable para esta discrepancia?

(h) Descargue los datos de prueba de la Tabla 1 de la referencia 25 de la página de Internet **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac**, realice el mismo tipo de análisis para el Ejemplo 1 y para el Ejemplo 3, y compare sus resultados con los que se presentan en la Tabla 2 del artículo. Observe que en el Ejemplo 3 debe incluir los 37 pares de datos.

(i) ¿Qué otras técnicas para tratar con datos de comparación de métodos se proponen en el artículo?

(j) ¿Qué implicaciones tiene que en la comparación de dos métodos por regresión lineal la pendiente no sea igual a uno? ¿Qué implica que la ordenada en el origen no sea cero?

[25] H. W. Zwanziger y C. Sârbu, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 1277.

PARTE II

Equilibrios químicos

CAPÍTULO 9

Disoluciones acuosas y equilibrio químico

La mayoría de las técnicas analíticas requieren un estado de equilibrio químico. En el equilibrio, las velocidad a la que transcurre un proceso o una reacción en un sentido es igual a la velocidad a la que transcurre en el sentido inverso. En la fotografía de la derecha se muestra la belleza de una formación natural denominada «Helada del Niágara», que se encuentra en la cueva Mammoth del Parque Nacional de Kentucky. A medida que el agua resbala sobre la superficie de la roca caliza de la cueva, el carbonato de calcio se disuelve en el agua, de acuerdo con el equilibrio químico

$$CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(ac)$$

El agua que fluye se satura con carbonato de calcio, y a medida que se libera dióxido de carbono se favorece la reacción inversa y la roca caliza se deposita nuevamente adquiriendo formas que dependen del flujo de agua. Las estalactitas y las estalagmitas son ejemplos semejantes que se forman en las cuevas debido al goteo desde el techo hasta el suelo y durante miles de años de agua saturada con carbonato de calcio.



En este capítulo se presenta un enfoque básico del equilibrio químico, incluidos los cálculos de composición química y de las concentraciones en el equilibrio de sistemas ácido-base monopróticos. También se estudian las disoluciones tampón, que son de gran importancia en muchas áreas de la ciencia, y se explican sus propiedades.

9A COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS

El agua es el disolvente más abundante en la Tierra, se purifica con facilidad y no es tóxico, por lo que se usa con frecuencia como medio para efectuar análisis químicos.

9A.1. Clasificación de las disoluciones de electrolitos

La mayor parte de los solutos que se estudian aquí son *electrolitos*, los cuales forman iones cuando se disuelven en agua (o en algunos otros disolventes) y, por lo tanto, producen disoluciones que conducen la electricidad. Los *electrolitos fuertes* se ionizan casi por completo en un disolvente, mientras que los *electrolitos débiles* se ionizan sólo de forma parcial. Esto significa que una disolución de un electrolito débil conduce la electricidad en menor grado que una disolución de igual concentración de un electrolito fuerte. En la Tabla 9.1 se muestran algunos solutos que actúan

TABLA 9.1

Clasificación de los electrolitos

Fuerte	Débil
1. Los ácidos inorgánicos como HNO_3, $HClO_4$, $H_2SO_4^*$, HCl, HI, HBr, $HClO_3$, $HBrO_3$	1. Muchos ácidos inorgánicos, como H_2CO_3, H_3BO_3, H_3PO_4, H_2S, H_2SO_3
2. Los hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos	2. La mayoría de los ácidos orgánicos
3. La mayoría de las sales	3. Amoniaco y la mayoría de las bases orgánicas
	4. Haluros, cianuros y tiocianatos de Hg, Zn y Cd

* El H_2SO_4 se disocia completamente en iones HSO_4^- y H_3O^+, por lo que se clasifica como un electrolito fuerte. Sin embargo, debe aclararse que el ion HSO_4^- es un electrolito débil que sólo se disocia parcialmente en SO_4^{2-} y H_3O^+.

Una sal se produce por la reacción de un ácido con una base. Entre los ejemplos se incluyen NaCl, Na_2SO_4 y $NaOOCCH_3$ (acetato de sodio).

como electrolitos fuertes y débiles en agua. Entre los electrolitos fuertes de la lista se encuentran los ácidos, las bases y las **sales**.

9A.2. Ácidos y bases

Un **ácido** es una sustancia que dona protones, una **base** acepta protones.

► Un ácido dona protones sólo en presencia de un aceptor de protones (una base). De igual forma, una base acepta protones sólo en presencia de un donador de protones (un ácido).

En 1923, dos químicos, J. N. Brønsted, en Dinamarca, y J. M. Lowry, en Inglaterra, propusieron independientemente una teoría del comportamiento ácido-base, que es particularmente útil en química analítica. De acuerdo con la teoría de Brønsted-Lowry, un **ácido** es un donador de protones y una **base** es un aceptor de protones. Para que una molécula se comporte como un ácido debe encontrarse con un aceptor de protones (es decir, una base). De igual forma, una molécula que puede aceptar un protón se comporta como una base si se encuentra con un ácido.

Ácidos y bases conjugados

Una base conjugada se forma cuando un ácido pierde un protón. Por ejemplo, el ion acetato es la base conjugada del ácido acético; de manera semejante, el ion amonio es el ácido conjugado del amoniaco.

Un ácido conjugado se forma cuando una base acepta un protón.

Una característica importante del concepto de Brønsted-Lowry es la idea de que el producto formado cuando un ácido cede un protón es un aceptor potencial de protones denominado **base conjugada** del ácido original. Por ejemplo, cuando la especie ácido_1 dona un protón se forma la especie base_1, como lo muestra la reacción

$$\text{ácido}_1 \rightleftharpoons \text{base}_1 + \text{protón}$$

Aquí, el ácido_1 y la base_1 son un par ácido-base conjugado.

De la misma forma, cada base produce un **ácido conjugado** como resultado de aceptar un protón, es decir,

$$\text{base}_2 + \text{protón} \rightleftharpoons \text{ácido}_2$$

► Una sustancia actúa como ácido sólo en presencia de una base, y viceversa.

Cuando se combinan estos dos procesos, el resultado es una reacción ácido-base o de **neutralización**:

$$\text{ácido}_1 + \text{base}_2 \rightleftharpoons \text{base}_1 + \text{ácido}_2$$

La magnitud de esta reacción depende de las tendencias relativas de las dos bases para aceptar un protón (o de los ácidos para ceder un protón).

En las Ecuaciones 9.1 a 9.4 se muestran algunos ejemplos de relaciones de pares ácido-base conjugados.

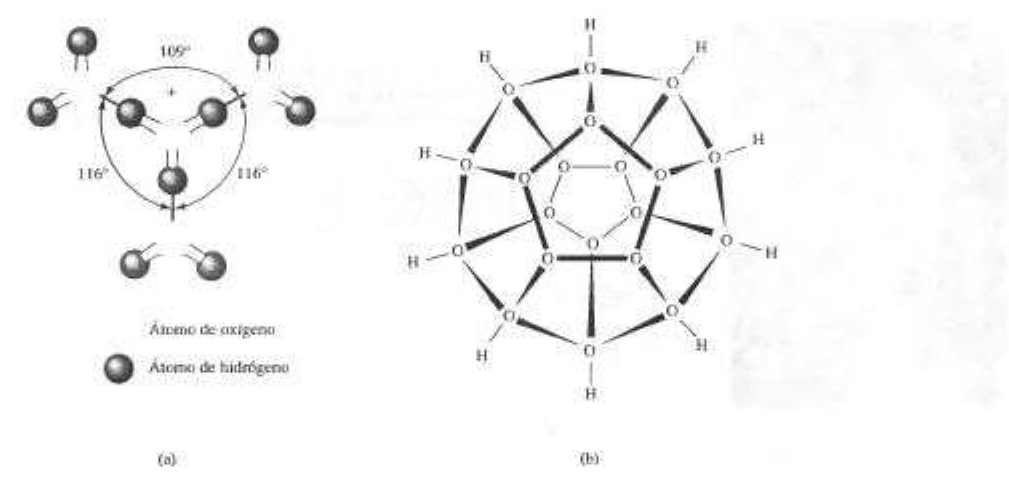


Figura 9.1. Posibles estructuras para el ion hidronio. (a) La especie $H_9O_4^+$ se ha observado en estado sólido, y parece ser un contribuyente importante en disolución acuosa. (b) La especie $(H_2O)_{21}H^+$ muestra una estructura de jaula dodecaédrica en cúmulos de iones de mezcla de agua con trimetilamina. El ion hidronio (no se muestra) está encerrado en la jaula de puentes de hidrógeno, con 10 protones que no están unidos por puentes de hidrógeno y que sobresalen de su superficie. S. Wei, Z. Shi y A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 3268. La estructura se reproduce con permiso del American Institute of Physics.

Muchos disolventes son donadores o aceptores de protones, por lo que pueden inducir el comportamiento básico o ácido de los solutos disueltos en ellos. Por ejemplo, en una disolución acuosa de amoniaco, el agua cede un protón y así actúa como un ácido con respecto al soluto:

$$\underset{\text{base}_1}{NH_3} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido conjugado}_1}{NH_4^+} + \underset{\text{base conjugada}_2}{OH^-} \tag{9.1}$$

En esta reacción, el amoniaco (base_1) reacciona con el agua, marcada como ácido_2 para formar el ácido conjugado, ion amonio (ácido_1), y el ion hidróxido, que es la base conjugada (base_2) del ácido agua. En cambio, en una disolución acuosa de ácido nitroso, el agua actúa como aceptor de un protón, es decir, como una base:

$$\underset{\text{base}_1}{H_2O} + \underset{\text{ácido}_2}{HNO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido conjugado}_1}{H_3O^+} + \underset{\text{base conjugada}_2}{NO_2^-} \tag{9.2}$$

La base conjugada del ácido HNO_2 es el ion nitrito. El ácido conjugado del agua es el protón hidratado, que se escribe como H_3O^+. A esta especie se la denomina **ion hidronio** y consiste en un protón unido de forma covalente a una molécula de agua. En las disoluciones acuosas de los protones también podrían existir ciertas especies de hidratación superior, como $H_5O_2^+$, $H_9O_4^+$, y la estructura enjaulada que se muestra en la Figura 9.1. Sin embargo, por comodidad, los químicos generalmente utilizan la notación H_3O^+ o simplemente H^+ en las ecuaciones químicas donde interviene el protón.



Svante Arrhenius (1859-1927), químico suizo, formuló muchas de las primeras ideas acerca de la disociación iónica en disolución. En un principio, no se aceptaron sus ideas y, de hecho, se le dio la calificación de aprobado más baja posible en su examen para obtener el grado de doctor. Arrhenius fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1903 por estas ideas revolucionarias. Fue uno de los primeros científicos en sugerir la relación entre la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera y la temperatura global de la Tierra, fenómeno que ahora se conoce como **efecto invernadero**. Le gustará leer el artículo original de Arrhenius «On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground.» *London Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **1896**, *41*, 237-276.

Un ácido que ha donado un protón se convierte en una base conjugada capaz de aceptar un protón para volver a formar el ácido original; también sucede lo contrario. Por lo tanto, el ion nitrito, que es la especie que se produce al perder el ácido nitroso un protón, es un aceptor potencial de un protón que provenga de un posible donador. Esta reacción es la que hace que una disolución acuosa de nitrito de sodio sea ligeramente básica.

$$\underset{\text{base}_1}{NO_2^-} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{ácido}\\ \text{conjugado}_1}}{HNO_2} + \underset{\substack{\text{base}\\ \text{conjugada}_2}}{OH^-}$$

9A.3. Especies anfóteras

Algunas especies que tienen propiedades ácidas y básicas se denominan **anfóteros**. Un ejemplo lo constituye el ion dihidrógeno fosfato, $H_2PO_4^-$, que se comporta como una base en presencia de un donador de protones, como el H_3O^+.

$$\underset{\text{base}_1}{H_2PO_4^-} + \underset{\text{ácido}_2}{H_3O^+} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}_1}{H_3PO_4} + \underset{\text{base}_2}{H_2O}$$

Aquí, el H_3PO_4 es el ácido conjugado de la base original. En presencia de un aceptor de protones, como el ion hidróxido, el $H_2PO_4^-$ se comporta como un ácido y dona un protón para formar la base conjugada HPO_4^{2-}.

$$\underset{\text{ácido}_1}{H_2PO_4^-} + \underset{\text{base}_2}{OH^-} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_1}{HPO_4^{2-}} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2O}$$

Los aminoácidos sencillos son una clase importante de compuestos anfóteros que contienen un grupo funcional ácido débil y un grupo funcional base débil. Cuando un aminoácido, como la glicina, se disuelve en agua, experimenta una especie de reacción ácido-base interna para dar lugar a un **ion dipolo (zwitterión)**, una especie que posee una carga positiva y una carga negativa. Por lo tanto,

$$\underset{\text{glicina}}{NH_2CH_2COOH} \rightleftharpoons \underset{\text{ion dipolo (zwitterion)}}{NH_3^+CH_2COO^-}$$

Esta reacción es análoga a la reacción ácido-base que se observa entre un ácido carboxílico y una amina:

$$\underset{\text{ácido}_1}{R'COOH} + \underset{\text{base}_2}{R''NH_2} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_1}{R'COO^-} + \underset{\text{ácido}_2}{R''NH_3^+}$$

Un **ion dipolo (zwitterión)** es un ion que tiene tanto una carga positiva como una negativa.

▶ El agua puede actuar como ácido o como base.

Los **disolventes anfóteros** se comportan como ácidos en presencia de solutos básicos y como bases en presencia de solutos ácidos.

El agua es el ejemplo típico de un **disolvente anfótero**, es decir, que puede actuar como ácido (Ecuación 9.1) o como base (Ecuación 9.2) según el soluto. Otros disolventes anfóteros comunes son el metanol, el etanol y el ácido acético anhidro. Por ejemplo, en el caso del metanol, los equilibrios son análogos a los que se muestran en las ecuaciones 9.1 y 9.2:

$$\underset{\text{base}_1}{NH_3} + \underset{\text{ácido}_2}{CH_3OH} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{ácido}\\ \text{conjugado}_1}}{NH_4^+} + \underset{\substack{\text{base}\\ \text{conjugada}_2}}{CH_3O^-} \quad (9.3)$$

$$\underset{\text{base}_1}{CH_3OH} + \underset{\text{ácido}_2}{HNO_2} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{ácido}\\ \text{conjugado}_1}}{CH_3OH_2^+} + \underset{\substack{\text{base}\\ \text{conjugada}_2}}{NO_2^-} \quad (9.4)$$

9A.4. Autoprotólisis

Los disolventes anfóteros experimentan autoionización o **autoprotólisis** para formar un par de especies iónicas. La autoprotólisis es otro ejemplo del comportamiento ácido-base, como se ilustra con las ecuaciones siguientes.

$$\begin{array}{llll} \text{base}_1 & + \text{ácido}_2 & \rightleftharpoons \text{ácido}_1 & + \text{base}_2 \\ H_2O & + H_2O & \rightleftharpoons H_3O^+ & + OH^- \\ CH_3OH & + CH_3OH & \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ & + CH_3O^- \\ HCOOH & + HCOOH & \rightleftharpoons HCOOH_2^+ & + HCOO^- \\ NH_3 & + NH_3 & \rightleftharpoons NH_4^+ & + NH_2^- \end{array}$$

El grado de autoprotólisis del agua es pequeño a temperatura ambiente, por lo que las concentraciones de ion hidronio e hidróxido en el agua pura son sólo de 10^{-7} M. A pesar de estas pequeñas concentraciones, esta reacción de disociación es muy importante para comprender el comportamiento de las disoluciones acuosas.

En la **autoprotólisis** (también llamada autoionización) se observa la reacción espontánea entre las moléculas de una sustancia para formar un par de iones.

El **ion hidronio** es el protón hidratado que se forma cuando el agua reacciona con un ácido. Por lo general se representa como H_3O^+, aunque existen algunos hidratos superiores, como se muestra en la Figura 9.1.

9A.5. Fortaleza de ácidos y bases

La reacción de disociación de algunos ácidos comunes en agua se muestra en la Figura 9.2. Los dos primeros son *ácidos fuertes* porque reaccionan completamente con el disolvente de manera que no quedan moléculas de soluto sin disociar en la disolución acuosa. Los otros son *ácidos débiles*, los cuales reaccionan de manera incompleta con el agua dando lugar a disoluciones que contienen cantidades considerables tanto del ácido original como de su base conjugada. Observe que los ácidos pueden ser catiónicos, aniónicos o eléctricamente neutros. Lo mismo sucede con las bases.

La fortaleza de los ácidos de la Figura 9.2 disminuye progresivamente de arriba abajo. El ácido perclórico y el ácido clorhídrico están disociados por completo, pero sólo lo está el 1% del ácido acético ($HC_2H_3O_2$). El ion amonio es un ácido todavía más débil, ya que solamente alrededor del 0.01% está disociado en iones hidronio y moléculas de amoniaco. Otra generalidad que muestra la Figura 9.2 es que el ácido más débil forma la base conjugada más fuerte; es decir, el amoniaco tiene mayor afinidad por los protones que cualquiera de las otras bases que lo preceden. Los iones perclorato y cloruro carecen de afinidad por los protones en disolución acuosa.

La tendencia de un disolvente para aceptar o ceder protones determina la fuerza de un soluto ácido o básico disuelto en él. Por ejemplo, el ácido perclórico y el ácido clorhídrico son fuertes en agua. Si se utiliza *como disolvente* el ácido acético anhidro, que es un aceptor de protones más débil que el agua, ninguno de estos ácidos se disocia del todo, y en su lugar se establece el siguiente equilibrio:

$$\underset{\text{base}_1}{CH_3COOH} + \underset{\text{ácido}_2}{HClO_4} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}_1}{CH_3COOH_2^+} + \underset{\text{base}_2}{ClO_4^-}$$

Sin embargo, el ácido perclórico es mucho más fuerte que el ácido clorhídrico en este disolvente, y su disociación es alrededor de 5000 veces mayor. Por lo tanto, el

◄ En este texto se utiliza el símbolo H_3O^+ en los capítulos que tratan los equilibrios ácido-base y los cálculos correspondientes. En otros capítulos, por comodidad, se utiliza el término más sencillo H^+, pero debe recordarse que este símbolo representa al protón hidratado.

◄ Entre las bases fuertes comunes se encuentran NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ y los hidróxidos cuaternarios de amonio, R_4NOH, en donde R es un grupo alquilo, como CH_3 o C_2H_5.

◄ Entre los ácidos fuertes comunes están HCl, $HClO_4$, HNO_3, el primer protón de H_2SO_4, HBr, HI y los ácidos sulfónicos orgánicos, RSO_3H.

Ácido más fuerte | Base más débil

$$\begin{array}{rcl} HClO_4 + H_2O & \longrightarrow & H_3O^+ + ClO_4^- \\ HCl + H_2O & \longrightarrow & H_3O^+ + Cl^- \\ H_3PO_4 + H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ + H_2PO_4^- \\ Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ + AlOH(H_2O)_5^{2+} \\ HC_2H_3O_2 + H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ + C_2H_3O_2^- \\ H_2PO_4^- + H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ + HPO_4^{2-} \\ NH_4^+ + H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ + NH_3 \end{array}$$

Ácido más débil | Base más fuerte

Figura 9.2. Reacciones de disociación y fortaleza relativa de algunos ácidos comunes y de sus bases conjugadas. Observe que HCl y $HClO_4$ están totalmente disociados en agua.

En un **disolvente diferenciador**, ciertos ácidos se disocian en distintos grados y su fortaleza es diferente. En un **disolvente nivelador**, ciertos ácidos se disocian por completo y, por tanto, tienen la misma fortaleza.

ácido acético actúa como un **disolvente diferenciador** para los dos ácidos porque revela sus diferencias intrínsecas de acidez. Por otro lado, el agua es un **disolvente nivelador** para los ácidos perclórico, clorhídrico y nítrico porque los tres están completamente disociados en este disolvente y no muestran diferencias en su fortaleza. También existen disolventes diferenciadores y niveladores para las bases.

9B EQUILIBRIO QUÍMICO

▶ De todos los ácidos mencionados en la nota al margen anterior de la p. 235 y en la Figura 9.2, sólo el ácido perclórico es un ácido fuerte en metanol y en etanol. Por lo tanto, estos dos alcoholes son disolventes diferenciadores.

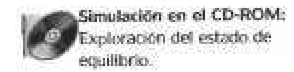
Las reacciones empleadas en química analítica nunca dan como resultado la conversión completa de reactivos a productos. En su lugar, avanzan hacia un estado de **equilibrio químico** en el que la relación de las concentraciones de reactivos y productos es constante. Las **expresiones de la constante de equilibrio** son ecuaciones *algebraicas* que describen las relaciones existentes entre las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio. Entre otras cosas, las expresiones de la constante de equilibrio permiten calcular el error en un análisis proveniente de una cantidad de un analito que no reaccionó y que permanece inalterado cuando se ha alcanzado el equilibrio.

La siguiente discusión trata del empleo de las expresiones de la constante de equilibrio para obtener información acerca de los sistemas analíticos en los que están presentes uno o dos equilibrios a lo sumo. Estos métodos se amplían a los sistemas de varios equilibrios simultáneos en el Capítulo 11. Tales sistemas complejos se encuentran con frecuencia en química analítica.

9B.1. Estado de equilibrio

Analice la siguiente reacción química,

$$H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \tag{9.5}$$


Simulación en el CD-ROM: Exploración del estado de equilibrio.

La velocidad de esta reacción y el ritmo con el que avanza hacia la derecha se puede juzgar rápidamente mediante la observación del aumento del color rojo-naranja del ion triyoduro I_3^-. (Los otros reactivos que participan en la reacción son incoloros.) Por ejemplo, si se agrega 1 mmol de ácido arsénico, H_3AsO_4, a 100 mL de una disolución que contiene 3 mmoles de yoduro de potasio, aparece casi de inmediato el color rojizo del ion triyoduro. En unos cuantos segundos, la intensidad del color permanece constante, lo que indica que la concentración del ion triyoduro se ha hecho constante (véanse las láminas a color 1b y 2b).

También se puede producir una disolución con una intensidad de color idéntica (y, por lo tanto, idéntica concentración de ion triyoduro) si se agrega 1 mmol de ácido arsenioso, H_3AsO_3, a 100 mL de una disolución que contiene 1 mmol de ion triyoduro (véase la lámina a color 1a). En este caso, la intensidad del color es inicialmente mayor que la de la primera disolución, pero disminuye con rapidez como resultado de la reacción

$$H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+$$

▶ La posición de un equilibrio químico es independiente del camino por el cual se alcanza el equilibrio.

Al final, el color de las dos disoluciones es idéntico. Hay muchas otras combinaciones de estos cuatro reactivos que producen disoluciones indistinguibles de estas dos ya descritas.

El principio de Le Châtelier establece que la posición de un equilibrio siempre se desplaza en la dirección que contrarresta la tensión aplicada al sistema.

A partir de los resultados de los experimentos que se muestran en las láminas a color 1 y 2 se concluye que la relación de concentraciones en el equilibrio químico (es decir, la *posición de equilibrio*) es independiente del camino seguido para alcanzar el estado de equilibrio. Sin embargo, esta relación se altera si se aplica cierta tensión al sistema. La tensión puede ser un cambio en la temperatura, en la presión (si uno de los reactivos o productos es un gas), o bien en la concentración total de un reac-

tivo o de un producto. Estos efectos se pueden predecir cualitativamente mediante el **principio de Le Châtelier**, en el que se establece que la posición del equilibrio químico siempre se desplaza hacia la dirección en que tiende a aliviarse el efecto de una tensión aplicada. Por ejemplo, un aumento en la temperatura altera la relación de concentración en la dirección que absorbe calor y un aumento en la presión favorece a aquellas especies participantes que ocupan un volumen total menor.

El efecto que produce agregar una cantidad adicional de una especie participante a la mezcla de reacción es muy importante en un análisis. En este caso, la tensión se alivia cuando el equilibrio se desplaza en la dirección en la que se consuma parcialmente la sustancia que se añadió. Por consiguiente, en el equilibrio que hemos estudiado previamente (Ecuación 9.5), la adición de ácido arsénico (H_3AsO_4) o de iones hidrógeno produce un aumento en el color, ya que se forman más iones triyoduro y ácido arsenioso; la adición de ácido arsenioso tiene el efecto contrario. El desplazamiento en la dirección del equilibrio que ocurre al cambiar la cantidad de una de las especies se denomina efecto **de acción de la masa.**

Los estudios teóricos y experimentales sobre sistemas de reacciones a nivel molecular han mostrado que las reacciones entre las especies que participan continúan incluso después de haber alcanzado el equilibrio. La relación constante entre la concentración de reactivos y productos se debe a que se igualan las velocidades de las reacciones directa e inversa. En otras palabras, el equilibrio químico es un estado dinámico en el que las velocidades de reacción directa e inversa son idénticas.

El efecto de acción de la masa es un cambio en la posición del equilibrio causado por la adición de uno de los reactivos o de los productos a un sistema.

◄ La reacciones químicas no cesan en el equilibrio. Más bien, las cantidades de reactivos y de productos son constantes porque las velocidades de los procesos directo e inverso son iguales.

La termodinámica es una rama de la química que estudia el flujo del calor y los cambios de energía en las reacciones químicas. La posición de un equilibrio químico se relaciona con estos cambios de energía.

◄ Las expresiones de las constantes de equilibrio *no* proporcionan información de si una reacción química es lo suficientemente rápida para ser útil en un procedimiento analítico.

9B.2. Expresiones de la constante de equilibrio

La influencia de la concentración (o de la presión si las especies son gases) sobre la posición del equilibrio químico se puede representar adecuadamente en términos cuantitativos por medio de una *expresión de la constante de equilibrio*. Estas expresiones se derivan de la termodinámica. Son importantes porque permiten a los químicos predecir la dirección y saber hasta qué grado se completa una reacción química. Sin embargo, una expresión de constante de equilibrio no proporciona información relacionada con la *velocidad* a la cual se alcanza el equilibrio. De hecho, algunas veces se encuentran reacciones que tienen constantes de equilibrio sumamente favorables, pero son de poca utilidad analítica debido a que son lentas. Con frecuencia, esta limitación se puede superar empleando un catalizador, el cual acelera la obtención del equilibrio sin cambiar su posición.

Considere una ecuación general para el equilibrio químico

$$wW + xX \rightleftharpoons yY + zZ \qquad (9.6)$$

donde las letras mayúsculas representan las fórmulas de las especies químicas, y las minúsculas cursivas, los números enteros más pequeños necesarios para hacer el ajuste de la ecuación. Así, la ecuación establece que w moles de W reaccionan con x moles de X para formar y moles de Y y z moles de Z. La expresión de la constante de equilibrio para esta reacción es

$$K = \frac{[Y]^y[Z]^z}{[W]^w[X]^x} \qquad (9.7)$$

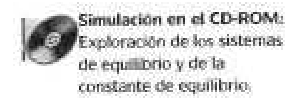
donde los términos entre corchetes representan:

1. la concentración molar, si la especie es un soluto disuelto.
2. la presión parcial en atmósferas si la especie es un gas; de hecho, con frecuencia se reemplaza el término entre corchetes (es decir, [Z] en la Ecuación 9.7) con el símbolo p_z, que significa la presión parcial del gas Z en atmósferas.



Los químicos noruegos Cato Guldberg (1836-1902) y Peter Waage (1833-1900) trabajaron principalmente en el campo de la termodinámica. Estos investigadores fueron los primeros en proponer la ley de acción de masas (1864), que se expresa en la Ecuación 9.7. Si quiere saber más acerca de Guldberg y Waage y leer una traducción al inglés de su artículo original sobre la ley de acción de masas, consulte la dirección **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, seleccione Web Works, localice la sección del Capítulo 9 y haga clic en el enlace con el artículo.

► En la Ecuación 9.7, si Z es un gas, el término $[Z]^z$ se sustituye por p_z en atmósferas. Si Z es un sólido puro, un líquido puro o el disolvente de una disolución diluida, no aparece el término para Z en la ecuación.


Simulación en el CD-ROM: Exploración de los sistemas de equilibrio y de la constante de equilibrio.

Si una (o más) de las especies es un líquido puro, un sólido puro o el disolvente está en exceso, ninguno de estos términos aparece en la expresión de la constante de equilibrio. Por ejemplo, considere la Ecuación 9.6; si Z es el disolvente H_2O, la expresión de la constante de equilibrio se simplifica a

$$K = \frac{[Y]^y}{[W]^w[X]^x}$$

La razón de esta simplificación se verá en las secciones siguientes.

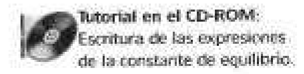
La constante K en la Ecuación 9.7 es una cantidad numérica que depende de la temperatura y se denomina *constante de equilibrio*. Por convenio, cuando se *escribe la ecuación* las concentraciones de los productos siempre aparecen en el numerador y las concentraciones de los reactivos, en el denominador.

La Ecuación 9.7 es sólo una forma aproximada de la expresión de la constante de equilibrio termodinámico. La forma exacta es la de la Ecuación 9.8 (en el margen). Por lo general se emplea la forma aproximada de esta ecuación, ya que es más rápida y sencilla. En la Sección 10B se muestran los casos en los que el empleo de la Ecuación 9.7 conduce a errores graves en los cálculos de equilibrio y cómo se modifica la Ecuación 9.8 en estos casos.

► Recuerde: la Ecuación 9.7 es sólo una forma aproximada de la expresión de la constante de equilibrio. La expresión exacta tiene la forma

$$K = \frac{a_Y^y \times a_Z^z}{a_W^w \times a_X^x} \qquad (9.8)$$

en donde a_Y, a_Z, a_W y a_X son las *actividades* de las especies Y, Z, W y X (véase la Sección 10B).


Tutorial en el CD-ROM: Escritura de las expresiones de la constante de equilibrio.

9B.3. Tipos de constantes de equilibrio empleadas en química analítica

En la Tabla 9.2 se resumen los tipos de equilibrio químico y las constantes de equilibrio que tienen importancia en química analítica. En las tres secciones siguientes se muestran aplicaciones sencillas de algunas de estas constantes.

TABLA 9.2
Equilibrios y constantes de equilibrio importantes en la química analítica

Tipo de equilibrio	Nombre y símbolo de la constante de equilibrio	Ejemplo representativo	Expresión de la constante de equilibrio
Disociación del agua	Producto iónico, K_w	$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$	$K_w = [H_3O^+][OH^-]$
Equilibrio heterogéneo entre una sustancia ligeramente soluble y sus iones en una disolución saturada	Producto de solubilidad, K_{ps}	$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$
Disociación de un ácido o base débil	Constante de disociación, K_a o K_b	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$
		$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH$	$K_b = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$
Formación de un ion complejo	Constante de formación, β_n	$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$
Equilibrio de oxidación-reducción	K_{redox}	$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$	$K_{redox} = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$
Equilibrio de distribución de un soluto en disolventes inmiscibles	K_d	$I_2(ac) \rightleftharpoons I_2(org)$	$K_d = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{ac}}$

RECUADRO 9.1

Constantes de formación globales y sucesivas (BA: OVERALL) de iones complejos

La formación de $Ni(CN)_4^{2-}$ (Tabla 9.2) es un ejemplo típico de procesos que ocurren en etapas. Observe que las constantes de *formación sucesivas* se representan mediante K_1, K_2 y así sucesivamente.

$$Ni^{2+} + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)^+ \qquad K_1 = \frac{[Ni(CN)^+]}{[Ni^{2+}][CN^-]}$$

$$Ni(CN)^+ + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_2 \qquad K_2 = \frac{[Ni(CN)_2]}{[Ni(CN)^+][CN^-]}$$

$$Ni(CN)_2 + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_3^- \qquad K_3 = \frac{[Ni(CN)_3^-]}{[Ni(CN)_2][CN^-]}$$

$$Ni(CN)_3^- + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-} \qquad K_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni(CN)_3^-][CN^-]}$$

Las constantes globales (BA: OVERALL) se designan mediante el símbolo β_n. Por lo tanto,

$$Ni^{2+} + 2CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_2 \qquad \beta_2 = K_1K_2 = \frac{[Ni(CN)_2]}{[Ni^{2+}][CN^-]^2}$$

$$Ni^{2+} + 3CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_3^- \qquad \beta_3 = K_1K_2K_3 = \frac{[Ni(CN)_3^-]}{[Ni^{2+}][CN^-]^3}$$

$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-} \qquad \beta_4 = K_1K_2K_3K_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$$

9B.4. Aplicaciones de la constante del producto iónico del agua

Las disoluciones acuosas contienen concentraciones pequeñas de iones hidronio e hidróxido, como consecuencia de la reacción de disociación

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (9.9)$$

De manera análoga a la Ecuación 9.7, la constante de equilibrio para esta reacción es

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \qquad (9.10)$$

Sin embargo, la concentración del agua en disoluciones acuosas diluidas es enorme comparada con la concentración de los iones hidronio e hidróxido. Como consecuencia, el término $[H_2O]^2$ se puede tomar como constante en la Ecuación 9.10, por lo que

$$K[H_2O]^2 = K_w = [H_3O^+][OH^-] \qquad (9.11)$$

en donde a la nueva constante K_W se le da un nombre especial: *producto iónico del agua.*

◄ Tomando el logaritmo negativo de la Ecuación 9.11 se obtiene una relación muy útil:

$$-\log K_w = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$$

Por definición de la función p (véase la Sección 4B.1)

$$pK_w = pH + pOH \qquad (9.12)$$

A 25 °C, $pK_w = 14.00$.

RECUADRO 9.2

¿Por qué el término $[H_2O]$ no aparece en las expresiones de la constante de equilibrio en disoluciones acuosas?

En una disolución acuosa diluida, la concentración molar del agua es

$$[H_2O] = \frac{1000\ \text{g}\ H_2O}{\text{L}\ H_2O} \times \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18.0\ \text{g}\ H_2O} = 55.6\ \text{M}$$

Suponga que tenemos 0.1 mol de HCl en 1 L de agua. La presencia de este ácido desplazará hacia la izquierda el equilibrio que se muestra en la Ecuación 9.9. Sin embargo, al principio sólo había 10^{-7} mol/L de OH^- para consumir los protones agregados. Por lo tanto, incluso si todos los iones OH^- se convirtieran en H_2O, la concentración de ésta aumentaría a sólo

$$[H_2O] = 55.6\frac{\text{mol}\ H_2O}{\text{L}\ H_2O} + 1 \times 10^{-7}\frac{\text{mol}\ OH^-}{\text{L}\ H_2O} \times \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{\text{mol}\ OH^-} = 55.6\ \text{M}$$

El cambio del porcentaje de la concentración de agua es

$$\frac{10^{-7}\ \text{M}}{55.6\ \text{M}} \times 100\% = 2 \times 10^{-7}\%$$

lo cual es prácticamente insignificante. Así, desde un punto de vista práctico, el término $K[H_2O]^2$ de la Ecuación 9.10 es una constante. Es decir,

$$K(55.6)^2 = K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ a } 25\text{°C}$$

TABLA 9.3

Variación de K_w con la temperatura

Temperatura, °C	K_w
0	0.114×10^{-14}
25	1.01×10^{-14}
50	5.47×10^{-14}
100	49×10^{-14}

A 25 °C, la constante del producto iónico del agua es 1.008×10^{-14}. Por comodidad, emplearemos la aproximación de que a temperatura ambiente $K_W = 1.00 \times 10^{-14}$. La relación de dependencia de esta constante con la temperatura se muestra en la Tabla 9.3. El producto iónico del agua permite calcular con rapidez las concentraciones de los iones hidronio e hidróxido en disoluciones acuosas.

EJEMPLO 9.1

Calcule las concentraciones de los iones hidronio e hidróxido del agua pura a 25 °C y 100 °C.

Debido a que OH^- y H_3O^+ se forman sólo a partir de la disociación del agua, sus concentraciones deben ser iguales:

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

Al sustituir en la Ecuación 9.11 se obtiene

$$[H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = K_w$$
$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

A 25 °C,

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{1.00 \times 10^{-14}} = 1.00 \times 10^{-7}\ M$$

A 100 °C, de la Tabla 9.3,

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{49 \times 10^{-14}} = 7.0 \times 10^{-7}\ M$$

EJEMPLO 9.2

Calcule las concentraciones de hidronio e hidróxido, así como el pH y el pOH de una disolución acuosa de NaOH 0.200 M a 25 °C y 100 °C.

El hidróxido de sodio es un electrolito fuerte y su contribución a la concentración del ion hidróxido en esta disolución es de 0.200 mol/L. Al igual que en el Ejemplo 9.1, los iones hidróxido y los iones hidronio se forman *en cantidades iguales* a partir de la disociación del agua. Por tanto, se puede escribir

$$[OH^-] = 0.200 + [H_3O^+]$$

donde $[H_3O^+]$ representa a los iones hidróxido con los que contribuye el disolvente. Pero la concentración de iones OH^- que provienen del agua es insignificante comparada con 0.200, por lo que se puede escribir

$$[OH^-] \approx 0.200$$

$$pOH = -\log 0.200 = 0.699$$

Entonces, se puede utilizar la Ecuación 9.11 para calcular la concentración de iones hidronio:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{0.200} = 5.00 \times 10^{-14}\ M$$

$$pH = -\log 0.500 \times 10^{-14} = 13.301$$

Observe que la aproximación

$$[OH^-] = 0.200 + 5.00 \times 10^{-14} \approx 0.200\ M$$

no produce un error significativo.

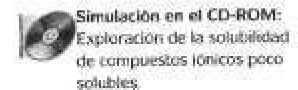
9B.5. Aplicaciones de las constantes del producto de solubilidad

Aunque no todas, la mayoría de las sales poco solubles se disocian completamente en disoluciones acuosas saturadas. Por ejemplo, cuando un exceso de yodato de bario se equilibra con agua, el proceso de disociación se puede representar adecuadamente con la ecuación

$$Ba(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + 2IO_3^-(ac)$$

◄ Cuando se dice que una sal poco soluble está completamente disociada, no significa que toda la sal está disuelta, sino que la poca cantidad que lo esté, se habrá disociado por completo.

Si se aplica la Ecuación 9.7, se obtiene



Simulación en el CD-ROM: Exploración de la solubilidad de compuestos iónicos poco solubles.

$$K = \frac{[Ba^{2+}][IO_3^-]^2}{[Ba(IO_3)_2(s)]}$$

El denominador representa la concentración molar de $Ba(IO_3)_2$ *en el sólido*, que es una fase que está separada de la disolución saturada, pero que mantiene el contacto con ella. Sin embargo, la concentración de un compuesto en estado sólido es constante. En otras palabras, el número de moles de $Ba(IO_3)_2$ dividido entre el *volumen* de $Ba(IO_3)_2$ sólido es constante independientemente de cuánto exceso de sólido esté presente. Por lo tanto, la ecuación anterior se puede reescribir de la siguiente manera:

► Para aplicar la Ecuación 9.13 sólo es necesario que *esté presente algo de sólido. Siempre debe recordar que en ausencia de $Ba(IO_3)_2(s)$, la Ecuación 9.13 no es válida.*

$$K\,[Ba(IO_3)_2(s)] = K_{ps} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 \qquad (9.13)$$

donde la nueva constante se denomina constante **del producto de solubilidad** o **producto de solubilidad**. Es importante destacar que la Ecuación 9.13 muestra que la posición de este equilibrio es independiente de la cantidad de $Ba(IO_3)_2$ siempre y cuando haya algo de sólido presente. Es decir, no importa si son unos miligramos o varios gramos.

En el Apéndice 2 se puede encontrar una tabla de constantes del producto de solubilidad de varias sales inorgánicas. Los ejemplos siguientes muestran algunos de los usos típicos de las expresiones del producto de solubilidad. En capítulos posteriores se estudian otras aplicaciones.

Solubilidad de un precipitado en agua pura

La expresión del producto de solubilidad permite calcular de manera rápida la solubilidad de una sustancia poco soluble que se ioniza por completo en agua.

Tutorial en el CD-ROM: Escritura de las expresiones de constante de equilibrio para equilibrios de solubilidad.

EJEMPLO 9.3

¿Cuántos gramos de $Ba(IO_3)_2$ (487 g/mol) se pueden disolver en 500 mL de agua a 25 °C?

La constante del producto de solubilidad para el $Ba(IO_3)_2$ es 1.57×10^{-9} (véase Apéndice 2). El equilibrio entre el sólido y sus iones en disolución se representa con la ecuación

$$Ba(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2IO_3^-$$

por tanto,

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

La ecuación que describe el equilibrio revela que se forma 1 mol de Ba^{2+} por cada mol de $Ba(IO_3)_2$ que se disuelve. Por tanto,

$$\text{solubilidad molar de } Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}]$$

(continúa)

Puesto que se forman dos moles de ion yodato por cada mol de ion bario, la concentración del ion yodato es el doble que la del ion bario:

$$[IO_3^-] = 2[Ba^{2+}]$$

Al sustituir esta última ecuación en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene

$$[Ba^{2+}](2[Ba^{2+}])^2 = 4[Ba^{2+}]^3 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}] = \left(\frac{1.57 \times 10^{-9}}{4}\right)^{1/3} = 7.32 \times 10^{-4}\ M$$

Como se produce 1 mol de Ba^{2+} por cada mol de $Ba(IO_3)_2$,

$$\text{solubilidad} = 7.32 \times 10^{-4}\ M$$

Para calcular el número de milimoles de $Ba(IO_3)_2$ disueltos en 500 mL de disolución, se escribe

$$\text{núm. mmol } Ba(IO_3)_2 = 7.32 \times 10^{-4}\ \frac{\text{mmol } Ba(IO_3)_2}{\cancel{\text{mL}}} \times 500\ \cancel{\text{mL}}$$

La masa de $Ba(IO_3)_2$ en 500 mL está dada por

$$\text{masa } Ba(IO_3)_2 = (7.32 \times 10^{-4} \times 500)\ \cancel{\text{mmol } Ba(IO_3)_2} \times 0.487\ \frac{\text{g } Ba(IO_3)_2}{\cancel{\text{mmol } Ba(IO_3)_2}}$$

$$= 0.178\ \text{g}$$

◄ Observe que la solubilidad molar es igual a $[Ba^{2+}]$ o a $\frac{1}{2}[IO_3^-]$.



Simulación en el CD-ROM: Exploración de la relación entre la solubilidad del compuesto iónico y la presencia de iones comunes para el equilibrio de solubilidad.

Efecto de un ion común en un precipitado

El efecto del **ion común** es un efecto de acción de la masa que se pronostica con el principio de Le Châtelier, y que se demuestra con los siguientes ejemplos.

◄ El efecto del **ion común** es el causante de la disminución de la solubilidad de un precipitado iónico cuando se agrega a la disolución en equilibrio un compuesto soluble que tiene uno de los iones del precipitado (véase la lámina de color 4).

EJEMPLO 9.4

Calcule la solubilidad molar de $Ba(IO_3)_2$ en una disolución de $Ba(NO_3)_2$ 0.0200 M.

La solubilidad ya no es igual a $[Ba^{2+}]$ porque el Ba(NO3)2 también es una fuente de iones bario. Sin embargo sabemos que la solubilidad está relacionada con [IO3-]:

$$\text{solubilidad molar de } Ba(IO_3)_2 = \frac{1}{2}[IO_3^-]$$

Hay dos fuentes de iones bario: $Ba(NO_3)_2$ y $Ba(IO_3)_2$. La contribución del primero es 0.0200 M y la del último es igual a la solubilidad molar, es decir, ½ $[IO_3^-]$. Por tanto,

$$[Ba^{2+}] = 0.0200 + \frac{1}{2}[IO_3^-]$$

(continúa)



Tutorial en el CD-ROM: Cálculo de la solubilidad de un compuesto iónico en presencia de un ion común para el equilibrio de solubilidad.

Al sustituir estas cantidades en la expresión del producto de solubilidad se obtiene

$$\left(0.0200 + \tfrac{1}{2}[IO_3^-]\right)[IO_3^-]^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

Debido a que la solución exacta para $[IO_3^-]$ requiere resolver una ecuación cúbica, se necesita una aproximación que simplifique el desarrollo algebraico. El pequeño valor numérico de K_{ps} sugiere que la solubilidad de $Ba(IO_3)_2$ no es grande, lo que se confirma con el resultado que se obtuvo en el Ejemplo 9.3. Además, el ion bario proveniente de $Ba(NO_3)_2$ disminuye la ya escasa solubilidad del $Ba(IO_3)_2$. Por consiguiente, resulta razonable buscar una respuesta provisional al problema suponiendo que 0.0200 es mucho mayor que $\frac{1}{2}[IO_3^-]$. Es decir, $\frac{1}{2}[IO_3^-] << 0.0200$ y

$$[Ba^{2+}] = 0.0200 + \tfrac{1}{2}[IO_3^-] \approx 0.0200 \text{ M}$$

Al simplificar la ecuación original se obtiene

$$0.0200\,[IO_3^-]^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$[IO_3^-] = \sqrt{1.57 \times 10^{-9}/0.0200} = \sqrt{7.85 \times 10^{-8}} = 2.80 \times 10^{-4} \text{ M}$$

La suposición de que $(0.0200 + \frac{1}{2} \times 2.80 \times 10^{-4}) \approx 0.0200$ no introduce un gran error ya que el segundo término, que representa la cantidad de Ba^{2+} proveniente de la disociación del $Ba(IO_3)_2$, sólo es un 0.7% de 0.0200. Por lo general, se considera que una suposición de este tipo es satisfactoria si la discrepancia es menor del 10%[1]. Por último,

$$\text{solubilidad de } Ba(IO_3)_2 = \tfrac{1}{2}[IO_3^-] = \tfrac{1}{2} \times 2.80 \times 10^{-4} = 1.40 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Si se compara este resultado con la solubilidad del yodato de bario en agua pura (Ejemplo 9.3) se observa que la presencia de una pequeña concentración del ion común reduce la solubilidad molar del $Ba(IO_3)_2$ en un factor cercano a cinco.

EJEMPLO 9.5

Calcule la solubilidad de $Ba(IO_3)_2$ en una disolución preparada al mezclar 200 mL de $Ba(NO_3)_2$ 0.0100 M con 100 mL de $NaIO_3$ 0.100 M.

(continúa)

[1] Un error de un 10% es un límite arbitrario, pero su elección es razonable ya que en los cálculos no se consideran los coeficientes de actividad, que con frecuencia generan errores de al menos el 10%. En muchos textos de química general y de química analítica se sugiere que lo adecuado es un error del 5%, pero esas decisiones deben basarse en el objetivo del cálculo. Si quiere una respuesta exacta, puede utilizar el método de aproximaciones sucesivas que se presentó en el Recuadro 9.4; en ejemplos más complejos, se llega a la solución mediante una hoja de cálculo.

Primero establezca si alguno de los reactivos se encuentra en exceso en el equilibrio. Las cantidades de las que se parte son

$$\text{núm. mmol } Ba^{2+} = 200 \text{ mL} \times 0.0100 \text{ mmol/ mL} = 2.00$$

$$\text{núm. mmol } IO_3^- = 100 \text{ mL} \times 0.100 \text{ mmol/ mL} = 10.0$$

Si la formación de $Ba(IO_3)_2$ es completa,

$$\text{núm. mmol exceso } NaIO_3 = 10.0 - 2 \times 2.00 = 6.00$$

Entonces,

$$[IO_3^-] = \frac{6.00 \text{ mmol}}{200 \text{ mL} + 100 \text{ mL}} = \frac{6.00 \text{ mmol}}{300 \text{ mL}} = 0.0200 \text{ M}$$

◀ La incertidumbre en $[IO_3^-]$ es de 0.1 en 6.0, o de 1 en 60. Por lo tanto, 0.0200 × (1/60) = 0.0003, y se redondea a 0.0200 M.

Al igual que en el ejemplo 9.3,

$$\text{solubilidad molar de } Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}]$$

Sin embargo aquí,

$$[IO_3^-] = 0.0200 + 2[Ba^{2+}]$$

donde $2[Ba^{2+}]$ representa el yodato con que contribuye el escasamente soluble $Ba(IO_3)_2$. Se puede obtener una respuesta provisional después de la suposición de que $[IO_3^-] \approx 0.0200$; por tanto,

$$\text{solubilidad de } Ba(IO_3)_2 = 3Ba^{2+}4 = \frac{K_{sp}}{3IO_3^- 4^2} = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{(0.0200)^2}$$

$$= 3.93 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Como la respuesta provisional es casi cuatro órdenes de magnitud menor que 0.02 M, se justifica la aproximación, por lo que no es necesario corregir la respuesta.

Observe que los resultados de los dos últimos ejemplos demuestran que un exceso de iones yodato es más efectivo para reducir la solubilidad de $Ba(IO_3)_2$ que el mismo exceso de iones bario.

◀ Un exceso de 0.02 M de Ba^{2+} reduce la solubilidad de $Ba(NO_3)_2$ en un factor cercano a cinco; este mismo exceso, pero de IO_3^-, disminuye la solubilidad en un factor casi de 200.

9B.6. Aplicaciones de las constantes de disociación ácido-base

Cuando un ácido débil o una base débil se disuelve en agua, ocurre una disociación parcial. Así, en el caso del ácido nitroso, se puede escribir

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

donde K_a es la constante de **disociación ácida** para el ácido nitroso. De igual manera, la constante de **disociación básica** para el amoniaco es

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Observe que $[H_2O]$ no aparece en el denominador de ninguna de las ecuaciones debido a que la concentración del agua es muy grande en comparación con la concentración del ácido o la base débil, por lo que su disociación no altera apreciablemente a $[H_2O]$ (véase el Recuadro 9.2). Igual que en la deducción de la constante del producto iónico del agua, $[H_2O]$ se incorpora en las constantes de equilibrio K_a y K_b. Las constantes de disociación de varios ácidos débiles se encuentran en el Apéndice 3.

Constantes de disociación pares ácido-base conjugados

Considere la expresión de la constante de disociación básica para el amoniaco y la expresión de la constante de disociación ácida para su ácido conjugado, el ion amonio:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Al multiplicar entre sí las constantes de disociación se obtiene

$$K_aK_b = \frac{\cancel{[NH_3]}[H_3O^+]}{\cancel{[NH_4^+]}} \times \frac{\cancel{[NH_4^+]}[OH^-]}{\cancel{[NH_3]}} = [H_3O^+][OH^-]$$

pero

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

y, por tanto,

$$K_w = K_aK_b \qquad (9.14)$$

Esta relación es general para todos los pares ácido-base conjugados. En muchas de las recopilaciones de datos de constantes de equilibrio sólo se incluyen las constantes de disociación ácidas, ya que con la Ecuación 9.14 es fácil calcular las constantes de disociación básicas. Por ejemplo, en el Apéndice 3 no se encuentra la constante de disociación básica del amoniaco (ni de ninguna otra base); en cambio se encuentra la constante de disociación ácida para su ácido conjugado, el ion amonio. Es decir,

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3 \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = 5.70 \times 10^{-10}$$

y se puede escribir

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.70 \times 10^{-10}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

► Para obtener la constante de disociación de una base a 25 °C, se busca la constante de disociación de su ácido conjugado y luego se divide 1.00×10^{-14} entre K_a.

RECUADRO 9.3

Fortaleza relativa de los pares ácido-base conjugados

La Ecuación 9.14 confirma lo que se observa de la Figura 9.2: a medida que el ácido de un par ácido-base conjugado se haga más débil, su base conjugada se hará más fuerte, y viceversa. Por consiguiente, la base conjugada de un ácido con una constante de disociación de 10^{-2} tendrá una constante de disociación básica de 10^{-12}, en tanto que un ácido con una constante de disociación de 10^{-9} tiene una base conjugada con una constante de disociación de 10^{-5}.

EJEMPLO 9.6

¿Cuál es el valor de K_b para el equilibrio siguiente?

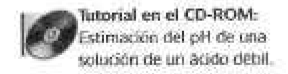
$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

En el Apéndice 3 se obtiene un valor de K_a de 6.2×10^{-10} para el HCN. Por tanto,

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

$$K_b = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} = 1.61 \times 10^{-5}$$

Concentración de iones hidronio en disoluciones de ácidos débiles



Cuando un ácido débil, HA, se disuelve en agua hay dos equilibrios que producen iones hidronio:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Por lo general, los iones hidronio producidos en la primera reacción inhiben la disociación del agua en una extensión tal que la contribución de los iones hidronio que provienen del segundo equilibrio sea insignificante. En estas circunstancias se forma un ion H_3O^+ por cada ion A^-; por tanto,

$$[A^-] \approx [H_3O^+] \tag{9.15}$$

Además, la suma de las concentraciones molares del ácido débil y su base conjugada debe ser igual a la concentración analítica del ácido, c_{HA}, ya que la disolución no contiene otra fuente de iones A^-. Entonces,

$$c_{HA} = [A^-] + [HA] \tag{9.16}$$

Al sustituir $[A^-]$ por $[H_3O^+]$ (véase la Ecuación 9.15), en la Ecuación 9.16, se obtiene

$$c_{HA} = [H_3O^+] + [HA]$$

y reorganizando se obtiene

$$[HA] = c_{HA} - [H_3O^+] \tag{9.17}$$

Cuando se sustituyen $[A^-]$ y $[HA]$ por sus términos equivalentes en las Ecuaciones 9.15 y 9.17, la expresión de la constante de equilibrio se transforma en

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA} - [H_3O^+]} \tag{9.18}$$

que al reorganizar da

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a c_{HA} = 0 \tag{9.19}$$

La solución positiva para esta ecuación cuadrática es

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_{HA}}}{2} \tag{9.20}$$

En lugar de aplicar la Ecuación 9.20 se podría resolver la Ecuación 9.19 por aproximaciones sucesivas, como se muestra en el Recuadro 9.4.

La Ecuación 9.17 se puede simplificar en muchos casos si se supone además que la disociación no reduce de manera apreciable la concentración molar de HA. Por lo tanto, siempre que $[H_3O^+] \ll c_{HA}$, $c_{HA} - [H_3O^+] \approx c_{HA}$, y la Ecuación 9.18 se reduce a

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA}} \tag{9.21}$$

y

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_{HA}} \tag{9.22}$$

La magnitud del error introducido si se supone que $[H_3O^+] << c_{HA}$, aumenta a medida que la concentración molar del ácido disminuye y su constante de disociación aumenta. Este enunciado se apoya en los datos de la Tabla 9.4. Observe que el error introducido con la suposición es de alrededor de un 0.5% cuando la relación c_{HA}/K_a es 10^4. Este error aumenta hasta cerca de un 1.6% cuando la relación es 10^3, hasta cerca de un 5% cuando la relación es 10^2 y hasta casi un 17% cuando es 10. En la Figura 9.3 se explica este efecto. Observe que la concentración de ion hidronio, calculada con la aproximación, se toma igual o mayor que la concentración molar del ácido cuando la relación es igual o menor que uno, lo cual es un resultado claramente absurdo.

Por lo general, es mejor plantear la suposición simplificada y ensayar un valor para $[H_3O^+]$ que puede ser comparado con c_{HA} en la Ecuación 9.17. Si el valor ensayado altera el valor de [HA] en una cantidad inferior al error permitido en el cálculo, la solución se considera satisfactoria. De otro modo, debe resolverse la ecuación cuadrática para obtener un valor más exacto de $[H_3O^+]$. Otra opción es utilizar el método de las aproximaciones sucesivas (véase el Recuadro 9.4).

TABLA 9.4

Error introducido al suponer que la concentración de H_3O^+ es pequeña comparada con c_{HA} en la Ecuación 9.16

K_a	c_{HA}	$[H_3O^+]$ Utilizando la suposición	$\frac{c_{HA}}{K_a}$	$[H_3O^+]$ Utilizando la ecuación más exacta	Porcentaje de error
1.00×10^{-2}	1.00×10^{-3}	3.16×10^{-3}	10^{-1}	0.92×10^{-3}	244
	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-2}	10^{0}	0.62×10^{-2}	61
	1.00×10^{-1}	3.16×10^{-2}	10^{1}	2.70×10^{-2}	17
1.00×10^{-4}	1.00×10^{-4}	1.00×10^{-4}	10^{0}	0.62×10^{-4}	61
	1.00×10^{-3}	3.16×10^{-4}	10^{1}	2.70×10^{-4}	17
	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-3}	10^{2}	0.95×10^{-3}	5.3
	1.00×10^{-1}	3.16×10^{-3}	10^{3}	3.11×10^{-3}	1.6
1.00×10^{-6}	1.00×10^{-5}	3.16×10^{-6}	10^{1}	2.70×10^{-6}	17
	1.00×10^{-4}	1.00×10^{-5}	10^{2}	0.95×10^{-5}	5.3
	1.00×10^{-3}	3.16×10^{-5}	10^{3}	3.11×10^{-5}	1.6
	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-4}	10^{4}	9.95×10^{-5}	0.5
	1.00×10^{-1}	3.16×10^{-4}	10^{5}	3.16×10^{-4}	0.0

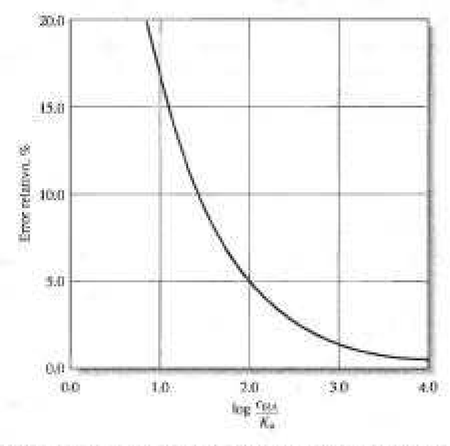


Figura 9.3. Error relativo que resulta al suponer que $[H_3O^+] << c_{HA}$ en la Ecuación 9.18.

EJEMPLO 9.7

Calcule la concentración de iones hidronio en ácido nitroso 0.120 M. El equilibrio principal es

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$$

para el cual (véase el Apéndice 2)

$$K_a = 7.1 \times 10^{-4} = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

(continúa)

Al sustituir en las Ecuaciones 9.15 y 9.17 se obtiene

$$[NO_2^-] = [H_3O^+]$$
$$[HNO_2] = 0.120 - [H_3O^+]$$

Cuando estas relaciones se introducen en la expresión de K_a, se obtiene

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{0.120 - [H_3O^+]} = 7.1 \times 10^{-4}$$

Si ahora se supone que $[H_3O^+] << 0.120$, se encuentra que

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0.120} = 7.1 \times 10^{-4}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{0.120 \times 7.1 \times 10^{-4}} = 9.2 \times 10^{-3}\,M$$

Cuando se examina la suposición de que $0.120 - 0.0092 \approx 0.120$ se observa que el error es de aproximadamente un 8%. El error relativo en $[H_3O^+]$ es en realidad menor, como se puede ver al calcular $\log (c_{HA}/K_a) = 2.2$, lo que sugiere un error aproximado de un 4%, según la Figura 9.3. Si se necesita un resultado más exacto, la solución de la ecuación cuadrática proporciona un valor de 8.9×10^{-3} M para la concentración de ion hidronio.

EJEMPLO 9.8

Calcule la concentración de iones hidronio en una disolución de clorhidrato de anilina, $C_6H_5NH_3Cl$, 2.0×10^{-4} M.

En la disolución acuosa, la disociación de la sal en Cl^- y $C_6H_5NH_3^+$ es completa. El ácido débil $C_6H_5NH_3^+$ se disocia de la siguiente manera:

$$C_6H_5NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][C_6H_5NH_2]}{[C_6H_5NH_3^+]}$$

En el Apéndice 3 se encuentra que K_a para $C_6H_5NH_3^+$ es 2.51×10^{-5}. Si se procede como en el Ejemplo 9.7, se obtiene

$$[H_3O^+] = [C_6H_5NH_2]$$
$$[C_6H_5NH_3^+] = 2.0 \times 10^{-4} - [H_3O^+]$$

Suponga que $[H_3O^+] << 2.0 \times 10^{-4}$ y sustituya el valor simplificado para $[C_6H_5NH_3^+]$ en la expresión de la constante de disociación para obtener (véase la Ecuación 9.21)

$$\frac{[H_3O^+]^2}{2.0 \times 10^{-4}} = 2.51 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{5.02 \times 10^{-9}} = 7.09 \times 10^{-5}\,M$$

(continúa)

La comparación entre 7.09×10^{-5} y 2.0×10^{-4} sugiere que se ha introducido un error significativo al suponer que $[H_3O^+] \ll c_{C_6H_5NH_3^+}$. (La Figura 9.3 indica que este error es cercano a un 20%). Por lo tanto, a menos que se requiera sólo un valor aproximado para $[H_3O^+]$, es necesario utilizar la expresión más exacta (Ecuación 9.19):

$$\frac{[H_3O^+]^2}{2.0 \times 10^{-4} - [H_3O^+]} = 2.51 \times 10^{-5}$$

que al ser reordenada da

$$[H_3O^+]^2 + 2.51 \times 10^{-5}[H_3O^+] - 5.02 \times 10^{-9} = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{-2.51 \times 10^{-5} + \sqrt{(2.54 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 5.02 \times 10^{-9}}}{2}$$

$$= 5.94 \times 10^{-5}\ M$$

La ecuación cuadrática también se puede resolver por el método iterativo que se muestra en el Recuadro 9.4.

RECUADRO 9.4

Método de aproximaciones sucesivas

Por comodidad, exprese la ecuación cuadrática del Ejemplo 9.8 en la forma

$$x^2 + 2.51 \times 10^{-5}x - 5.02 \times 10^{-9} = 0$$

donde $x = [H_3O^+]$.

Como primer paso, se reordena la ecuación:

$$x = \sqrt{5.02 \times 10^{-9} - 2.51 \times 10^{-5}x}$$

Luego se supone que x, en el segundo miembro de la ecuación, es cero y se calcula el primer valor, x_1.

$$x_1 = \sqrt{5.02 \times 10^{-9} - 2.51 \times 10^{-5} \times 0} = 7.09 \times 10^{-5}$$

A continuación se sustituye este valor en la ecuación original y se calcula el segundo valor, x_2. Es decir,

$$x_2 = \sqrt{5.02 \times 10^{-9} - 2.51 \times 10^{-5} \times 7.09 \times 10^{-5}} = 5.69 \times 10^{-5}$$

Al repetir este cálculo resulta

$$x_3 = \sqrt{5.02 \times 10^{-9} - 2.51 \times 10^{-5} \times 5.69 \times 10^{-5}} = 5.99 \times 10^{-5}$$

Si se continúa del mismo modo se obtiene

$$x_4 = 5.93 \times 10^{-5}$$
$$x_5 = 5.94 \times 10^{-5}$$
$$x_6 = 5.94 \times 10^{-5}$$

(continúa)

Observe que después de tres iteraciones x_3 es 5.99×10^{-5}, lo cual está dentro del 0.8% del valor final de 5.94×10^{-5} M.

El método de las aproximaciones sucesivas es particularmente útil cuando se tienen que resolver ecuaciones cúbicas o de potencias superiores.

Como se muestra en el Capítulo 5 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, con una hoja de cálculo se pueden obtener con facilidad las soluciones iterativas.

Concentración de iones hidronio en disoluciones de bases débiles

Los procedimientos descritos en las secciones anteriores se adaptan fácilmente a los cálculos de la concentración de iones hidróxido o iones hidronio en disoluciones de bases débiles.

El amoniaco acuoso es básico en virtud de la reacción

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Tutorial en el CD-ROM: Estimación del pH de una disolución de una base débil.

Se ha demostrado que la especie predominante en estas disoluciones es NH_3. No obstante, en ocasiones, a las disoluciones de amoniaco se les da el nombre de disoluciones de hidróxido de amonio debido a que los químicos alguna vez pensaron que la forma no disociada de la base era NH_4OH en lugar de NH_3. La aplicación de la ley de acción masas al equilibrio se puede expresar como

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

EJEMPLO 9.9

Calcule la concentración de iones hidróxido de una disolución de NH_3 0.0750 M. El equilibrio predominante es

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Como se muestra en la página 246,

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.70 \times 10^{-10}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

La ecuación química muestra que

$$[NH_4^+] = [OH^-]$$

Tanto el NH_4^+ como el NH_3 provienen de la disolución 0.0750 M. Por tanto,

$$[NH_4^+] + [NH_3] = c_{NH_3} = 0.0750 \text{ M}$$

Si se sustituye $[OH^-]$ por $[NH_4^+]$ en la segunda ecuación y se reordena,

$$[NH_3] = 0.0750 - [OH^-]$$

(continúa)

Al sustituir estas cantidades en la expresión de la constante de disociación se obtiene

$$\frac{[OH^-]^2}{7.50 \times 10^{-2} - [OH^-]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

que es análoga a la Ecuación 9.17, para ácidos débiles. Siempre que $[OH^-] \ll 7.50 \times 10^{-2}$, esta ecuación se simplifica a

$$[OH^-]^2 \approx 7.50 \times 10^{-2} \times 1.75 \times 10^{-5}$$

$$[OH^-] = 1.15 \times 10^{-3}\ M$$

Al comparar el valor calculado para $[OH^-]$ con 7.50×10^{-2}, se observa que el error en $[OH^-]$ es menor de un 2%. Si es necesario, se puede obtener un valor más exacto para $[OH^-]$ resolviendo la ecuación cuadrática.

EJEMPLO 9.10

Calcule la concentración de iones hidróxido en una disolución de hipoclorito de sodio 0.0100 M.

El equilibrio entre OCl^- y el agua es

$$OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$$

para el cual,

$$K_b = \frac{[HOCl][OH^-]}{[OCl^-]}$$

En el Apéndice 3 encontramos que la constante de disociación ácida para HOCl es 3.0×10^{-8}. Por tanto, al reorganizar la Ecuación 9.14 obtenemos

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{3.0 \times 10^{-8}} = 3.33 \times 10^{-7}$$

Si procedemos como en el Ejemplo 9.9, llegamos a

$$[OH^-] = [HOCl]$$

$$[OCl^-] + [HOCl] = 0.0100$$

$$[OCl^-] = 0.0100 - [OH^-] \approx 0.0100$$

Aquí suponemos que $[OH^-] \ll 0.0100$. Tras sustituir en la expresión de la constante de equilibrio obtenemos

$$\frac{[OH^-]^2}{0.0100} = 3.33 \times 10^{-7}$$

$$[OH^-] = 5.8 \times 10^{-5}\ M$$

Obsérvese que el error que resulta de la aproximación es mínimo.

Resumen de hoja de cálculo En los tres primeros ejercicios del Capítulo 5 de *Applications od Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* se estudia la solución a los tipos de ecuaciones de los equilibrios químicos. Se desarrolla un método general para resolver una ecuación cuadrática y se utiliza en los problemas de equilibrio químico. Después se utiliza Excel para encontrar las soluciones iterativas mediante aproximaciones sucesivas. A continuación se utiliza la función Solver de Excel para resolver ecuaciones cuadráticas, cúbicas y a la cuarta potencia, del tipo de las que se emplean en los cálculos de equilibrio.

9C DISOLUCIONES TAMPÓN

Una disolución **tampón** es una mezcla de un ácido débil y su base conjugada, o de una base débil y su ácido conjugado, y que resiste los cambios de pH de una disolución.

Por definición, una *disolución tampón* resiste a los cambios de pH por dilución o por adición de ácidos o bases. Por lo general, las disoluciones tampón se preparan con un par ácido-base conjugado, como ácido acético-acetato de sodio o cloruro de amonio-amoniaco. Los químicos emplean las disoluciones tampón para mantener el pH relativamente constante y con un valor determinado. A lo largo de este texto podrá encontrar muchas referencias a este tipo de disoluciones.

► Las disoluciones tampón se usan en todos los tipos de química siempre que se desee mantener el pH de una solución a una temperatura constante y predeterminada.

► La aspirina tamponada contiene sustancias tampón que ayudan a evitar la irritación estomacal debida a la acidez del grupo carboxílico en la aspirina.

9C.1. Cálculo del pH de disoluciones tampón

Una disolución que contiene un ácido débil, HA, y su base conjugada, A^-, puede ser ácida, neutra o básica, dependiendo de la posición que mantengan entre sí dos equilibrios competitivos:

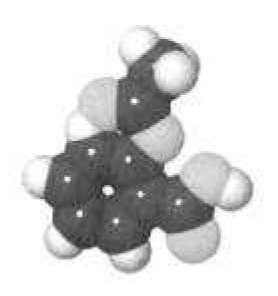
$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \tag{9.23}$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HA \qquad K_b = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_a} \tag{9.24}$$

Si el primer equilibrio tiende más hacia la derecha que el segundo, la disolución será ácida. Si es más favorable el segundo equilibrio, la disolución será básica. En estas dos expresiones de constantes de equilibrio se observa que las concentraciones relativas de los iones hidronio e hidróxido no sólo dependen de los valores de K_a y K_b, sino también de la relación entre las concentraciones del ácido y su base conjugada.

Para calcular el pH de una disolución que contiene un ácido, HA, y su base conjugada, NaA, es necesario expresar las concentraciones de HA y NaA en función de sus concentraciones analíticas, c_{HA} y c_{NaA}. Un análisis de los dos equilibrios revela que la primera reacción reduce la concentración de HA en una cantidad igual a $[H_3O^+]$, mientras que la segunda aumenta la concentración de HA en una cantidad igual a $[OH^-]$. Por lo tanto, la concentración de la especie HA se relaciona con su concentración analítica por medio de la ecuación

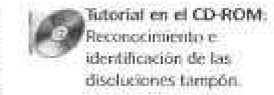
$$[HA] = c_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-] \tag{9.25}$$



Modelo y estructura molecular de la aspirina. Se piensa que la acción analgésica se debe a que la aspirina interfiere en la síntesis de prostaglandinas, que son hormonas que intervienen en la transmisión de las señales de dolor.

De igual manera, el primer equilibrio aumentará la concentración de A^- en una cantidad igual a $[H_3O^+]$ y el segundo la disminuirá en una cantidad igual a $[OH^-]$. Por tanto, la concentración en el equilibrio viene dada por una segunda ecuación semejante a la Ecuación 9.25.

$$[A^-] = c_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-] \tag{9.26}$$



Tutorial en el CD-ROM: Reconocimiento e identificación de las disoluciones tampón.

Debido a la relación inversa entre $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$, *siempre* es posible eliminar una u otra de las Ecuaciones 9.25 y 9.26. Como generalmente la *diferencia* de concentraciones entre estas dos especies es muy pequeña en comparación con las concentraciones molares del ácido y la base conjugada, las Ecuaciones 9.25 y 9.26 se simplifican a

$$[HA] = c_{HA} \tag{9.27}$$

$$[A^-] = c_{NaA} \tag{9.28}$$

Al sustituir las Ecuaciones 9.27 y 9.28 en la expresión de la constante de disociación y reordenar los términos, se obtiene

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{HA}}{c_{NaA}} \tag{9.29}$$

En algunos casos, las suposiciones que conducen a las Ecuaciones 9.27 y 9.28 no funcionan con ácidos o bases con constantes de disociación mayores que 10^{-3}, o bien cuando la concentración molar del ácido o de su base conjugada (o la de ambos) es muy pequeña. En estas circunstancias, se debe conservar uno de los términos, $[OH^-]$ o $[H_3O^+]$, en las Ecuaciones 9.25 y 9.26, según que la disolución sea ácida o básica. En cualquier caso, se deben emplear siempre primero las Ecuaciones 9.27 y 9.28. Los valores provisionales de $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ se pueden emplear después para probar la validez de las suposiciones.

Dentro de los límites que imponen las suposiciones que conducen a la Ecuación 9.29 se establece que la concentración del ion hidronio de una disolución que contiene un ácido débil y su base conjugada sólo depende de la *relación* de las concentraciones molares de estos dos solutos. Además, esta relación es *independiente de la dilución* porque la concentración de cada componente varía proporcionalmente con los cambios de volumen.

RECUADRO 9.5

Ecuación de Henderson-Hasselbalch

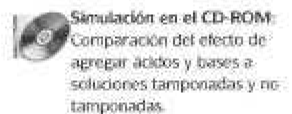
Esta ecuación se utiliza para calcular el pH de las disoluciones tampón, y se encuentra con frecuencia en bibliografía de biología y en textos de bioquímica. Se obtiene al expresar cada término de la Ecuación 9.29 en la forma de su logaritmo negativo e invertir la relación de concentraciones para retener el signo positivo:

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_a + \log \frac{c_{NaA}}{c_{HA}}$$

Por tanto,

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{NaA}}{c_{HA}} \tag{9.30}$$

Si no son válidas las suposiciones que condujeron a la Ecuación 9.28, los valores de $[HA]$ y $[A^-]$ se obtienen de las Ecuaciones 9.24 y 9.25, respectivamente. Si después se toman los logaritmos negativos de esas expresiones, se obtienen ecuaciones generalizadas de Henderson-Hasselbalch.



Simulación en el CD-ROM: Comparación del efecto de agregar ácidos y bases a soluciones tamponadas y no tamponadas.

EJEMPLO 9.11

¿Cuál es el pH de una disolución 0.400 M de ácido fórmico y 1.00 M de formiato de sodio?

Tanto la K_a del ácido fórmico como la K_b del ion formiato van a afectar al pH de esta disolución.

Tutorial en el CD-ROM: Cálculo del pH de una disolución tampón.

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^- \qquad K_a = 1.80 \times 10^{-4}$$

$$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} = 5.56 \times 10^{-11}$$

Puesto que el valor de K_a del ácido fórmico es de varios órdenes de magnitud mayor que el valor de K_b del formiato, la disolución es ácida y K_a determina la concentración de H_3O^+. Por tanto, se puede escribir

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = 1.80 \times 10^{-4}$$

$$[HCOO^-] \approx c_{HCOO^-} = 1.00 \text{ M}$$

$$[HCOOH] \approx c_{HCOOH} = 0.400 \text{ M}$$

Al sustituir en la Ecuación 9.29 y ordenar los términos, se obtiene

$$[H_3O^+] = 1.80 \times 10^{-4} \times \frac{0.400}{1.00} = 7.20 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Observe que es válida la suposición de que $[H_3O^+] \ll c_{HCOOH}$ y que $[H_3O^+] \ll c_{HCOO^-}$. Por tanto,

$$pH = -\log(7.20 \times 10^{-5}) = 4.14$$

Como se muestra en el Ejemplo 9.12, las Ecuaciones 9.25 y 9.26 también se aplican a sistemas de disoluciones tampón que consisten en una base débil y su ácido conjugado. Además, en la mayoría de los casos, resulta posible simplificar estas ecuaciones de manera que se pueda emplear la Ecuación 9.29.

EJEMPLO 9.12

Calcule el pH de una disolución de NH_3 0.200 M y de NH_4Cl 0.300 M. En el Apéndice 3 encontrará que la constante de disociación ácida, Ka, para el NH_4^+ es 5.70×10^{-10}.

Los equilibrios que debe considerar son

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad K_a = 5.70 \times 10^{-10}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.70 \times 10^{-10}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

(continúa)

Al emplear los mismos razonamientos que condujeron a las Ecuaciones 9.25 y 9.26, se obtiene

$$[NH_4^+] = c_{NH_4Cl} + [OH^-] - [H_3O^+] \approx c_{NH_4Cl} + [OH^-]$$
$$[NH_3] = c_{NH_3} + [H_3O^+] - [OH^-] \approx c_{NH_3} - [OH^-]$$

Puesto que K_b es varios órdenes de magnitud mayor que K_a, se supone que la disolución es básica y que $[OH^-]$ es mucho mayor que $[H_3O^+]$. Por consiguiente, la concentración de H_3O^+ en estas aproximaciones se ha considerado insignificante.

También suponga que $[OH^-]$ es mucho menor que c_{NH_4Cl} y c_{NH_3} de modo que

$$[NH_4^+] \approx c_{NH_4Cl} = 0.300\ M$$
$$[NH_3] \approx c_{NH_3} = 0.200\ M$$

Al sustituir en la constante de disociación ácida para NH_4^+, obtiene una relación semejante a la Ecuación 9.29. Es decir,

$$[H_3O^+] = \frac{K_a \times [NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{5.70 \times 10^{-10} \times c_{NH_4Cl}}{c_{NH_3}}$$
$$= \frac{5.70 \times 10^{-10} \times 0.300}{0.200} = 8.55 \times 10^{-10}\ M$$

Para verificar la validez de las aproximaciones, calcule el valor de $[OH^-]$. Por lo tanto,

$$[OH^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{8.55 \times 10^{-10}} = 1.17 \times 10^{-5}\ M$$

lo cual es ciertamente mucho menor que c_{NH_4Cl} o c_{NH_3}. Por tanto, se puede escribir

$$pH = -\log(8.55 \times 10^{-10}) = 9.07$$

9C.2. Propiedades de las disoluciones tampón

En esta sección se ilustra la resistencia de las disoluciones tampón a los cambios de pH originados por dilución o adición de ácidos o bases fuertes o por la adición de éstos.

Efecto de la dilución

El pH de una disolución tampón se mantiene esencialmente independiente de la dilución hasta que las concentraciones de las especies disminuyen hasta el punto en que las aproximaciones utilizadas para llegar a las Ecuaciones 9.27 y 9.28 se invalidan. En la Figura 9.4 se contrastan los comportamientos de disoluciones tamponadas y no tamponadas con la dilución. Para cada una, la concentración inicial de soluto es 1.00 M. La resistencia de la disolución tamponada a los cambios de pH durante la dilución es evidente.

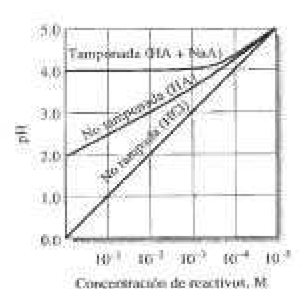


Figura 9.4. Efecto de la dilución en el pH de disoluciones tamponadas y no tamponadas. La constante de disociación para HA es 1.00×10^{-4}. Las concentraciones iniciales de soluto son 1.00 M.

Tutorial en el CD-ROM: Cálculo del pH de una disolución tampón siguiendo la adición de un ácido fuerte o una base fuerte.

► Las disoluciones tampón no mantienen el pH a un valor absoluto constante, pero los cambios en el pH son relativamente pequeños cuando se agregan cantidades pequeñas de ácido o de base.

Efecto de la adición de ácidos y bases

En el Ejemplo 9.13 se ilustra una segunda propiedad de las disoluciones tampón que es su resistencia al cambio de pH después de agregar cantidades pequeñas de ácidos fuertes o bases fuertes.

Es interesante comparar el comportamiento de una disolución no tamponada cuyo pH es 9.07 con el de la disolución tampón del Ejemplo 9.13. Se observa claramente que la adición de la misma cantidad de base a la disolución no tamponada aumenta el pH a 12.00; es decir, hay un cambio de pH de 2.93 unidades. La adición de ácido reduciría el pH en algo más de 7 unidades.

EJEMPLO 9.13

Calcule el cambio de pH que ocurre cuando se adiciona 100-mL de (a) NaOH 0.0500 M y (b) HCl 0.0500 M, a 400 mL de la disolución tampón que se describió en el Ejemplo 9.12.

(a) La adición de NaOH convierte parte de NH_4^+ de la disolución tampón en NH_3:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

Las concentraciones analíticas de NH_3 y NH_4Cl son ahora,

$$c_{NH_3} = \frac{400 \times 0.200 + 100 \times 0.0500}{500} = \frac{85.0}{500} = 0.170\ M$$

$$c_{NH_4Cl} = \frac{400 \times 0.300 - 100 \times 0.0500}{500} = \frac{115}{500} = 0.230\ M$$

Al sustituir los valores obtenidos en la expresión de la constante de disociación ácida para NH_4^+, se obtiene

$$[H_3O^+] = 5.70 \times 10^{-10} \times \frac{0.230}{0.170} = 7.71 \times 10^{-10}\ M$$

$$pH = -\log 7.71 \times 10^{-10} = 9.11$$

y el cambio de pH es

$$\Delta pH = 9.11 - 9.07 = 0.04$$

(b) La adición de HCl convierte parte del NH_3 en NH_4^+; por tanto,

$$NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$$

$$c_{NH_3} = \frac{400 \times 0.200 - 100 \times 0.0500}{500} = \frac{75}{500} = 0.150\ M$$

$$c_{NH_4^+} = \frac{400 \times 0.300 + 100 \times 0.0500}{500} = \frac{125}{500} = 0.250\ M$$

$$[H_3O^+] = 5.70 \times 10^{-10} \times \frac{0.250}{0.150} = 9.50 \times 10^{-10}$$

$$pH = -\log 9.50 \times 10^{-10} = 9.02$$

$$\Delta pH = 9.02 - 9.07 = -0.05$$

Composición de las disoluciones tampón en función del pH; valores alfa

La composición de las disoluciones tampón se puede visualizar mediante una gráfica de las concentraciones *relativas* en el equilibrio de los dos componentes de un par ácido/base conjugado en función del pH de la disolución. Las concentraciones relativas se denominan *valores alfa*. Por ejemplo, si se representa como c_T la suma de las concentraciones analíticas del ácido acético y del acetato de sodio en una disolución tampón característica, se puede escribir

$$c_T = c_{HOAc} + c_{NaOAc} \qquad (9.31)$$

Entonces definimos la fracción de la concentración total de ácido que no está disociado como α_0:

$$\alpha_0 = \frac{[HOAc]}{c_T} \qquad (9.32)$$

y la fracción disociada como α_1:

$$\alpha_1 = \frac{[OAc^-]}{c_T} \qquad (9.33)$$

Los valores alfa son relaciones adimensionales cuya suma debe ser igual a la unidad. Es decir,

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1$$

Los valores alfa *sólo* dependen de $[H_3O^+]$ y de K_a, y son independientes de c_T. Para obtener las expresiones para α_0 se reordena la expresión de la constante de disociación y se obtiene

◀ Los valores alfa no dependen de c_T.

$$[OAc^-] = \frac{K_a[HOAc]}{[H_3O^+]}$$

La concentración total de ácido acético, c_T, puede estar como HOAc o como OAc^-. Por tanto,

$$c_T = [HOAc] + [OAc^-] \qquad (9.34)$$

Al combinar las dos ecuaciones anteriores se tiene

$$c_T = [HOAc] + \frac{K_a[HOAc]}{[H_3O^+]} = [HOAc]\left(\frac{[H_3O^+] + K_a}{[H_3O^+]}\right)$$

Y al reordenar se llega a

$$\frac{[HOAc]}{c_T} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a}$$

Pero por definición, $[HOAc]/c_T = \alpha_0$ (véase la Ecuación 9.32), es decir,

$$\alpha_0 = \frac{[HOAc]}{c_T} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \tag{9.35}$$

Para obtener una expresión para α_1, se ordena la expresión de la constante de disociación, con el siguiente resultado:

$$[HOAc] = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{K_a}$$

Y al sustituir en la Ecuación 9.35,

$$c_T = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{K_a} + [OAc^-] = [OAc^-]\left(\frac{[H_3O^+] + K_a}{K_a}\right)$$

Al reorganizar esta ecuación se obtiene α_1, como se define mediante la Ecuación 9.33.

$$\alpha_1 = \frac{[OAc^-]}{c_T} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} \tag{9.36}$$

Observe que el denominador es el mismo que en las Ecuaciones 9.35 y 9.36.

En la Figura 9.5 se muestra cómo varían α_0 y α_1 en función del pH. Los datos para estas gráficas se calcularon con las Ecuaciones 9.35 y 9.36.

Observe que las dos curvas se cortan en el punto en que el pH = pK_{HOAc} = 4.74. En este punto, las concentraciones de ácido acético y del ion acetato son iguales, y las fracciones de la concentración analítica total de ambos ácidos son la mitad.

Capacidad de tamponamiento

Mediante la Figura 9.4 y el Ejemplo 9.13 se demuestra que una disolución que contiene un par ácido-base conjugado posee una marcada resistencia a los cambios de pH. La capacidad de una disolución tampón para evitar un cambio significativo de pH está directamente relacionada con la concentración total de las especies del tampón, así como con la relación de sus concentraciones. Por ejemplo, el pH de una porción de 400 mL de una disolución tampón formada al diluir 10 veces la disolución descrita en el Ejemplo 9.13 cambiaría aproximadamente en 0.4 o 0.5 unidades cuando se agregan 100 mL de hidróxido de sodio 0.0500 M o de ácido clorhídrico 0.0500 M. En el Ejemplo 9.13 se demostró que el cambio es sólo de alrededor de 0.04 y 0.05 unidades en la disolución tampón más concentrada.

La capacidad de tamponamiento es el número de moles de ácido fuerte o de base fuerte que puede absorber 1 L de la disolución tampón sin cambiar el pH en más de 1.

La **capacidad de tamponamiento**, β, de una disolución se define como el número de moles de un ácido fuerte o de una base fuerte que ocasiona un cambio de 1.00 unidad en el pH en 1.00 L de disolución. Matemáticamente, la capacidad de tamponamiento viene dada por

$$\beta = \frac{dc_b}{dpH} = -\frac{dc_a}{dpH}$$

donde dc_b es el número de moles por litro de la base fuerte y dc_a es el número de moles por litro del ácido fuerte que se añaden a la disolución tampón. Puesto que la adición de un ácido fuerte a una disolución tampón ocasiona la disminución del pH, dc_a/dpH es negativo y *la capacidad de tamponamiento siempre es positiva.*

La capacidad de una disolución tampón no sólo depende de la concentración total de sus dos componentes, sino también de la relación de sus concentraciones. La capacidad de tamponamiento disminuye con cierta rapidez a medida que la relación del ácido con la base conjugada se aleja de la unidad (Figura 9.6). Por esta razón, para que una disolución tampón tenga una capacidad adecuada, el pK_a del ácido seleccionado para un determinado uso debe estar dentro de ±1 unidad del pH deseado.

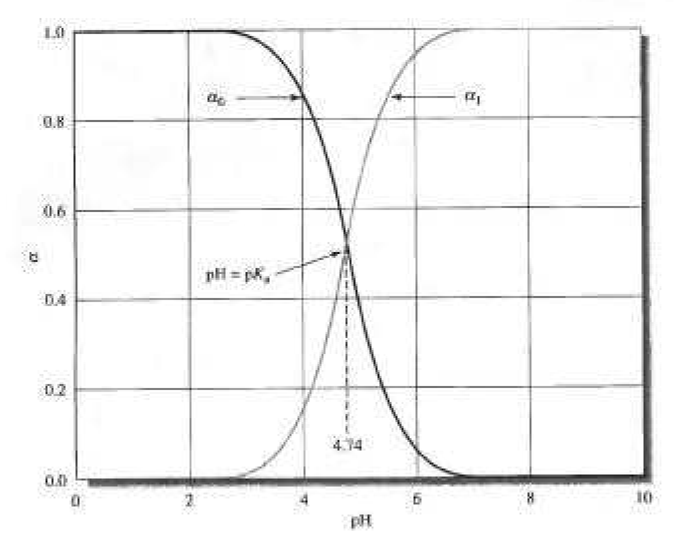


Figura 9.5. Variación de α con el pH. Observe que la mayor parte de la transición entre α_0 y α_1 sucede dentro de ±1 unidad de pH del punto donde se cortan las dos curvas. El punto de corte donde $\alpha_0 = \alpha_1 = 0.5$ sucede cuando pH = pK_{HOAc} = 4.74.

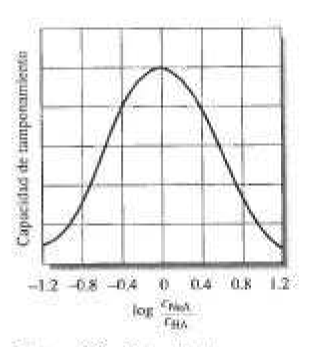


Figura 9.6. Capacidad de tamponamiento en función del logaritmo de la relación de c_{NaA}/c_{HA}. La capacidad de tamponamiento máxima se logra cuando son iguales las concentraciones del ácido y de la base conjugada, es decir, cuando $\alpha_0 = \alpha_1 = 0.5$.

Preparación de disoluciones tampón

En principio, una disolución tampón a un pH deseado se puede preparar mezclando las cantidades calculadas de un par ácido-base conjugado adecuado. Pero, en la práctica, el pH de las disoluciones tampón preparadas a partir de cálculos teóricos difiere de los valores que se predicen como consecuencia de la incertidumbre en los valores numéricos de muchas constantes de disociación y de las simplificaciones de los cálculos. Debido a estas incertidumbres, las disoluciones tampón se preparan elaborando una disolución de un pH cercano al deseado (véase el Ejemplo 9.14) y luego se ajusta añadiendo un ácido fuerte o una base fuerte hasta que la lectura en el medidor de pH indique el valor de pH requerido. En los manuales de química y otros textos de referencia[2] se pueden encontrar varias técnicas empíricas para la preparación de disoluciones tampón de pH conocido.


[2] Véase, por ejemplo, J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, pp. 14-29 a 14-34. Nueva York: McGraw-Hill, 1995.

EJEMPLO 9.14

Describa cómo prepararía aproximadamente 500.0 mL de una disolución tampón de pH 4.5 a partir de ácido acético (HOAc) 1.0 M y acetato de sodio (NaOAc).

Es razonable suponer que hay un cambio de volumen muy pequeño al adicionar acetato de sodio sólido a la disolución de ácido acético. A continuación se calcula la masa de NaOAc que se debe agregar a 500.0 mL de HOAc 1.0 M. La concentración de H_3O^+ debe ser

$$[H_3O^+] = 10^{-4.5} = 3.16 \times 10^{-5}\,M$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{[HOAc]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[OAc^-]}{[HOAc]} = \frac{1.75 \times 10^{-5}}{[H_3O^+]} = \frac{1.75 \times 10^{-5}}{3.16 \times 10^{-5}} = 0.5534$$

La concentración de acetato debe ser

$$[OAc^-] = 0.5534 \times 1.0\,M = 0.5534\,M$$

Por tanto, la masa necesaria de NaOAc es

$$\text{masa de NaOAc} = \frac{0.5534\ \cancel{\text{mol NaOAc}}}{\cancel{L}} \times 0.500\ \cancel{L} \times \frac{82.034\ \text{g NaOAc}}{\cancel{\text{mol NaOAc}}} = 22.7\ \text{g}$$

NaOAc

Después de disolver esta cantidad de NaOAc en la disolución de ácido acético, verifíquese el pH con un medidor de pH y, si es necesario, ajústelo agregando una pequeña cantidad de ácido o de base.

Las disoluciones tampón tienen una gran importancia en experimentos biológicos y bioquímicos en los que se debe mantener una concentración baja, pero constante, de iones hidronio (10^{-6} a 10^{-10} M). Existen varias compañías de productos biológicos que ofrecen diversas disoluciones tampón.

RECUADRO 9.6

La lluvia ácida y la capacidad de tamponamiento de los lagos

En las últimas décadas, la lluvia ácida ha sido motivo de gran controversia. La lluvia ácida se forma cuando los óxidos gaseosos de nitrógeno y de azufre se disuelven en las gotas de agua del aire. Estos gases se forman a temperaturas elevadas en plantas generadoras de energía, en los automóviles y en otros sitios donde hay combustión. Los productos de combustión llegan a la atmósfera, donde reaccionan con el agua y forman ácido nítrico y ácido sulfúrico, según las ecuaciones

$$4NO_2(g) + 2H_2O(l) + O_2(g) \rightarrow 4HNO_3(ac)$$

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(ac)$$

Con el tiempo, la coalescencia de las gotas provoca la lluvia ácida. Se ha dado mucha publicidad a los efectos de la lluvia ácida. Las construcciones y monu-

mentos de piedra se disuelven literalmente con la caída de esta lluvia sobre su superficie. En algunos lugares la lluvia ácida está matando lentamente los bosques. Para ilustrar los efectos que tiene sobre la vida acuática, considere la gráfica de barras de la Figura 9R.1 que ilustra los cambios de pH ocurridos en los lagos del área de las montañas de Adirondack, en Nueva York.

En la gráfica se muestra la distribución del pH en el agua de estos lagos, estudiados por primera vez en los años treinta y nuevamente en 1975[3]. Es impresionante el cambio del pH ocurrido en el agua de los lagos en un periodo de 40 años. El pH medio del agua de los lagos cambió de 6.4 a casi 5.1, lo que representa una modificación de 20 veces en la concentración de iones hidronio. Estas variaciones de pH tienen un fuerte efecto en la vida acuática, como lo demuestra el estudio realizado a la población de peces en los lagos de esta región[4]. En la Figura 9R.2 se muestra una gráfica del número de lagos en función del pH. Las barras más oscuras representan los lagos con peces y las barras más claras, los lagos que no los tienen. Hay una correlación clara entre los cambios de pH en los lagos y la distribución de la población de peces.

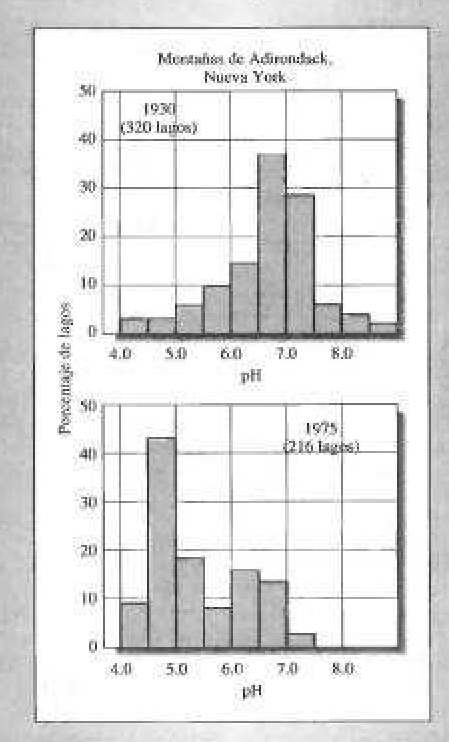


Figura 9R.1. Cambios en el pH de los lagos entre 1930 y 1975.

(continúa)

[3] R. F. Wright y E. T. Gjessing, *Ambio*, **1976**, *5*, 219.
[4] C. L. Schofield, *Ambio*, 1976, 5, 228.

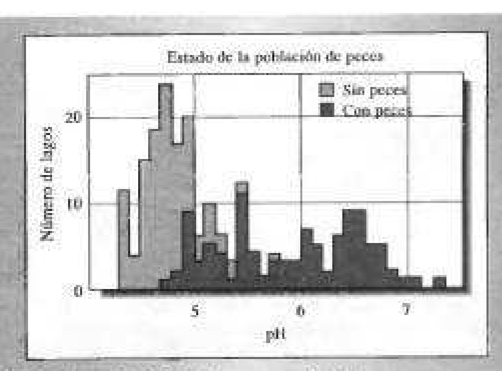


Figura 9R.2. Efecto del pH de los lagos en su población de peces.

Hay muchos factores que contribuyen a los cambios de pH en el agua del subsuelo y de los lagos de una determinada región geográfica. Entre ellos están los vientos dominantes y el clima, el tipo de suelo, las fuentes de agua, la naturaleza del terreno, las características de la vida vegetal, la actividad humana y las características geológicas de la región. La susceptibilidad del agua natural a adquirir acidez está determinada, en gran medida, por su capacidad de tamponamiento; y el principal tampón del agua natural es una mezcla del ion bicarbonato y ácido carbónico. Recuerde que la capacidad de tamponamiento de una disolución es proporcional a la concentración del agente tampón. Por tanto, cuanto mayor sea la concentración de bicarbonato disuelto, mayor será la capacidad del agua para neutralizar los ácidos provenientes de la lluvia ácida. La fuente más importante de iones bicarbonato en el agua natural es la roca caliza (carbonato de calcio), que reacciona con el ion hidronio como se muestra en la siguiente ecuación:

$$CaCO_3(s) + H_3O^+(ac) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + Ca^{2+}(ac) + H_2O(l)$$

Las regiones donde abunda la roca caliza tienen lagos con concentraciones relativamente elevadas de bicarbonato disuelto y, por tanto, son menos susceptibles a aumentar su acidez. El granito, la arenisca, la lutita y otras rocas que tienen poco o nada de carbonato de calcio se asocian a lagos que tienen una gran susceptibilidad a aumentar su acidez.

La relación entre la ausencia de rocas de caliza y el aumento de acidez del agua del subsuelo se muestra en el mapa de Estados Unidos de la Figura 9R.3[5]. Las áreas sombreadas son las regiones que tienen poca roca caliza y las regiones ricas en caliza se indican en blanco. Las curvas de nivel en el mapa señalan las aguas del subsuelo que tuvieron el mismo pH durante el periodo 1978-1979. El área de las montañas de Adirondack, localizadas al noreste de Nueva York, contiene poca roca caliza y su pH está en el orden de 4.2 a 4.4. La baja capacidad de tamponamiento de los lagos de esta región, junto con el bajo pH de la precipitación pluvial, parece haber sido la causa de que se redujera la población de peces. Una relación semejante entre lluvia ácida, capacidad de tamponamiento de los lagos y disminución de la vida salvaje se establece en el mundo industrializado.

[5] J. Root *et al.*, citado en *The Effects of Air Pollution and Acid Rain on Fish, Wildlife, and Their Habitats: Introduction*, U.S. Fish and Wildlife Service, Biological Services Program, Eastern Energy and Land Use Team, M. A. Peterson, Ed., p. 63 Publicación del Gobierno de Estados Unidos FWS/OBS-80/40.3.

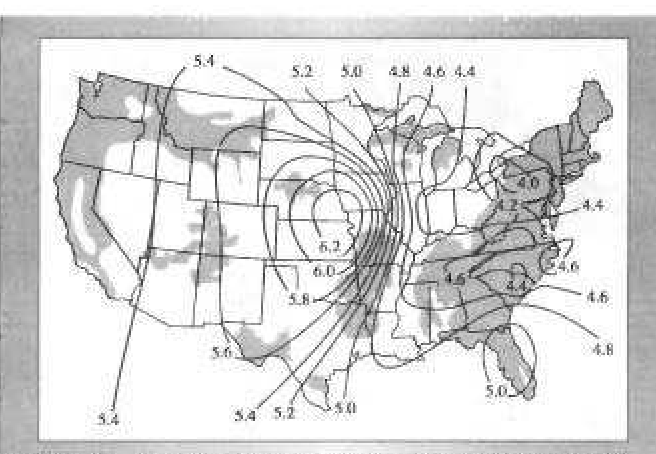


Figura 9R.3. Efecto de la presencia de roca caliza en el pH de los lagos de Estados Unidos. Las zonas sombreadas contienen cantidades pequeñas de roca caliza.

Si bien algunas fuentes naturales como los volcanes generan trióxido de azufre, y las descargas eléctricas atmosféricas generan dióxido de nitrógeno, una gran cantidad de estos compuestos provienen de la ignición de carbón con alto contenido de azufre y de las emisiones de los automóviles. Para reducir al mínimo la emisión de estos contaminantes, algunos estados de Estados Unidos han decretado una legislación que impone normas rigurosas en la venta y manejo de automóviles dentro de sus fronteras. Algunos estados exigen la instalación de

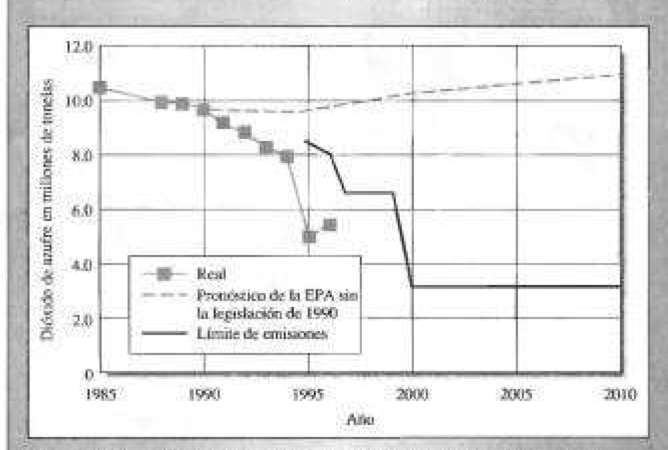


Figura 9R.4. Algunas plantas seleccionadas en Estados Unidos de América han disminuido sus emisiones de dióxido de azufre por debajo de los niveles permitidos por la ley. (Reproducido con autorización de R. A. Kerr, *Science*, **1998**, *282*, 1024. Copyright 1998 American Association of the Advancement of Science. Fuente: A. E. Smith *et al.*, 1998, y D. Burtaw, 1998.)

(continúa)

depuradores para eliminar los óxidos de azufre que provienen de las emisiones de plantas de energía que utilizan carbón. Para reducir los efectos de la lluvia ácida en los lagos se vierte en ellos polvo de roca caliza con el fin de aumentar la capacidad de tamponamiento del agua. Resolver estos problemas requiere un enorme consumo de tiempo, energía y dinero. Se deben tomar decisiones económicas difíciles para preservar la calidad del ambiente e invertir las tendencias que han imperado durante muchas décadas.

Las enmiendas de 1990 a la Clean Air Act establecieron una nueva forma drástica de regular el dióxido de azufre. Como se muestra en la Figura 9R.4, el Congreso estableció límites específicos de emisiones de las plantas de energía, pero no se propusieron métodos para lograrlo. Además, el Congreso estableció un sistema de intercambio comercial de emisiones mediante el cual una planta de energía puede comprar, vender o negociar los derechos para contaminar. A pesar de que todavía se están realizando los análisis científicos y económicos detallados de los efectos de estas medidas, resulta evidente que las propuestas de la Clean Air Act han tenido un gran efecto positivo en cuanto a las causas y efectos de la lluvia ácida[6].

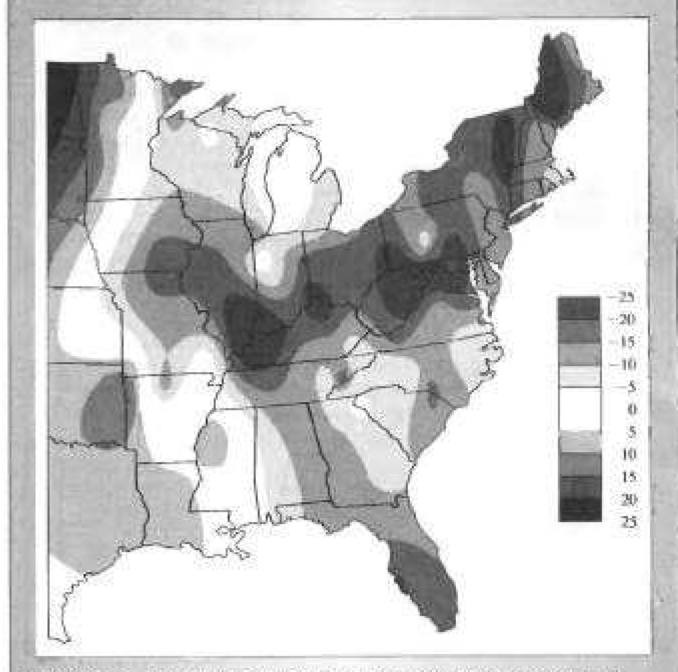


Figura 9R.5. Las precipitaciones fluviales sobre una región del este de Estados Unidos se han tornado menos ácidas, como lo muestra el cambio en el porcentaje desde 1983 hasta 1994. (Reproducido con autorización de R. A. Kerr, *Science*, **1998**, 282, 1024. Copyright 1998 American Association of the Advancement of Science. Fuente: James A. Lynch/Penn State University.)

[6] R. A. Kerr, *Science*, **1998**, 282, 1024.

En la Figura 9R.4 se muestra la enorme disminución en las emisiones de dióxido de azufre a partir de 1990 y están muy por debajo del pronóstico hecho por la EPA y dentro de los límites establecidos por el Congreso. Los efectos de estas medidas sobre la lluvia ácida se muestran en el mapa de la Figura 9R.5, en donde se señala el porcentaje del cambio de acidez en varias regiones del este de Estados Unidos desde 1983 hasta 1994. La gran mejoría en el control de la lluvia ácida observada en el mapa se ha atribuido tentativamente a la flexibilidad de las normas de regulación impuestas en 1990. Otro resultado sorprendente de estas normas es que su implantación fue mucho menos costosa de lo que se había proyectado en un principio. Inicialmente, se había previsto que el costo para cumplir con los estándares de emisiones sería superior a los 10 mil millones de dólares por año, pero las investigaciones recientes indican que los costos pueden ser de mil millones de dólares por año[7].

TAREAS EN LA RED

WWWWWWWWWW
WWWWWWWWWW
WWWWWWWWWW

Diríjase a **http://chemistry,brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, seleccione Web Works. Localice la sección del capítulo 9 y haga clic en el vínculo a la página de Swedish Environmental Protection Agency. Haga clic en el vínculo con Pollutants en el lado izquierdo de la página principal y siga los vínculos hacia la página de Acidification and Liming. Lea el artículo y conteste las preguntas siguientes. De acuerdo con el artículo, ¿de dónde proviene la mayor contaminación de Suecia? En el artículo se explica qué es la carga ácida crítica. ¿Qué significa este término? A grandes rasgos ¿cuánto ha cambiado el pH del suelo de Suecia es las últimas décadas? ¿Por qué se ha visto más afectado el sur de Suecia que el norte? Caracterice el efecto que tendría agregar roca caliza en la acidificación de los lagos en Suecia.

Si desea una conexión poco común con la lluvia ácida diríjase a la página de *Scientific American* y efectúe una búsqueda con las palabras «acid rain». En uno de los enlaces encontrará un artículo sobre los efectos de la lluvia ácida tras el impacto de un cometa con la Tierra. ¿Cómo pueden compararse estos efectos, como el del impacto, con los efectos de la contaminación que se han observado durante las décadas pasadas?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

9.1. Describa o defina brevemente y dé un ejemplo de
- *(a) un electrolito débil.
- (b) un ácido de Brønsted-Lowry.
- *(c) el ácido conjugado de una base de Brønsted-Lowry.
- (d) neutralización, en términos del concepto de Brønsted-Lowry.
- *(e) un disolvente anfiprótico.
- (f) un ion dipolo (zwitterión).
- *(g) autoprotólisis.
- (h) un ácido fuerte.
- *(i) el principio de Le Châtelier.
- (j) el efecto del ion común.

9.2. Describa o defina brevemente y dé un ejemplo de
- *(a) un soluto anfiprótico.
- (b) un disolvente diferenciador.
- *(c) un disolvente nivelador.
- (d) el efecto de acción de masas.

*9.3. Explique brevemente por qué no aparece el término para el agua o para un sólido puro en la expresión de la constante de equilibrio, aun cuando uno (o ambos) aparecen en la ecuación iónica neta del equilibrio.

9.4. En las siguientes ecuaciones identifique el ácido del lado izquierdo y su base conjugada, a la derecha.
- *(a) $HOCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OCl^-$
- (b) $HONH_2 + H_2O \rightleftharpoons HONH_3^+ + OH^-$
- *(c) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
- (d) $2HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + CO_3^{2-}$
- *(e) $PO_4^{3-} + H_2PO_4^- \rightleftharpoons 2HPO_4^{2-}$

[7] C. C. Park, Acid Rain, Nueva York: Methuen, 1987.

9.5. Identifique la base, a la izquierda, y su ácido conjugado, a la derecha, en las ecuaciones del Problema 9.4.

9.6. Escriba las expresiones para la autoprotólisis de:
*(a) H_2O.
(b) CH_3COOH.
*(c) CH_3NH_2.
(d) CH_3OH.

9.7. Exprese las constantes de equilibrio y obtenga los valores numéricos de cada constante en
*(a) la disociación básica de etilamina, $C_2H_5NH_2$.
(b) la disociación ácida de cianuro de hidrógeno, HCN.
*(c) la disociación ácida de clorhidrato de piridina, C_5H_5NHCl.
(d) la disociación básica de NaCN.
*(e) la disociación de H_3AsO_4 a H_3O^+ y AsO_4^{3-}.
(f) la reacción de CO_3^{2-} con H_2O para formar H_2CO_3 and OH^-.

9.8. Escriba las expresiones del producto de solubilidad para
*(a) CuI.
*(b) PbClF.
*(c) PbI_2.
(d) BiI_3.
(e) $MgNH_4PO_4$.

9.9. Exprese la constante del producto de solubilidad para cada una de las sustancias del Problema 9.8 en función de su solubilidad molar *S*.

9.10. Calcule la constante del producto de solubilidad para cada una de las siguientes sustancias; las concentraciones molares de sus disoluciones saturadas son las que se indican:
(a) $CuSeO_3$ (1.42×10^{-4} M).
*(b) $Pb(IO_3)_2$ (4.3×10^{-5} M).
(c) SrF_2 (8.6×10^{-4} M).
*(d) $Th(OH)_4$ (3.3×10^{-4} M).

9.11. Determine la solubilidad de los solutos del Problema 9.10 para disoluciones en las que la concentración del catión es 0.050 M.

9.12. Calcule la solubilidad de los solutos del Problema 9.10 para disoluciones en las que la concentración del anión es 0.050 M.

***9.13.** Indique qué concentración de CrO_4^{2-} se requiere para
(a) iniciar la precipitación de Ag_2CrO_4 a partir de una disolución de Ag^+ 3.41×10^{-2} M.
(b) reducir la concentración de una disolución de Ag^+ a 2.00×10^{-6} M.

9.14. Indique qué concentración de hidróxido se requiere para
(a) iniciar la precipitación de Al^{3+} a partir de una disolución de $Al_2(SO_4)_3$ 2.50×10^{-2} M.
(b) reducir la concentración de Al^{3+} de la disolución anterior a 2.00×10^{-7} M.

9.15. La constante del producto de solubilidad para $Ce(IO_3)_3$ es 3.2×10^{-10}. ¿Cuál es la concentración de Ce^{3+} en una disolución preparada al mezclar 50.0 mL de Ce^{3+} 0.0250 M con 50.00 mL de
(a) agua?
(b) IO_3^- 0.040 M?
(c) IO_3^- 0.250 M?
(d) IO_3^- 0.150 M?

9.16. La constante del producto de solubilidad para K_2PdCl_6 es 6.0×10^{-6} ($K_2PdCl_6 \rightleftharpoons 2K^+ + PdCl_6^{2-}$). ¿Cuál es la concentración de K^+ de una disolución que se prepara al mezclar 50.0 mL de KCl 0.200 M con 50.0 mL de
(a) $PdCl_6^{2-}$ 0.0500 M?
(b) $PdCl_6^{2-}$ 0.100 M?
(c) $PdCl_6^{2-}$ 0.200 M?

***9.17.** Los productos de solubilidad para una serie de yoduros son:

CuI	$K_{ps} = 1 \times 10^{-12}$
AgI	$K_{ps} = 8.3 \times 10^{-17}$
PbI_2	$K_{ps} = 7.1 \times 10^{-9}$
BiI_3	$K_{ps} = 8.1 \times 10^{-19}$

Ordene estos cuatro compuestos de manera decreciente según su solubilidad molar en
(a) agua.
(b) NaI 0.10 M.
(c) una disolución del catión del soluto 0.010 M.

9.18. Los productos de solubilidad de una serie de hidróxidos son:

BiOOH	$K_{ps} = 4.0 \times 10^{-10} = [BiO^+][OH^-]$
$Be(OH)_2$	$K_{ps} = 7.0 \times 10^{-22}$
$Tm(OH)_3$	$K_{ps} = 3.0 \times 10^{-24}$
$Hf(OH)_4$	$K_{ps} = 4.0 \times 10^{-26}$

Señale el hidróxido que tiene
(a) la menor solubilidad molar en H_2O.
(b) la menor solubilidad molar en una disolución de NaOH 0.10 M.

9.19. Calcule el pH del agua a 0 °C y a 100 °C.

9.20. Señale cuáles son las concentraciones molares de H_3O^+ y OH^- a 25 °C en
*(a) HOCl 0.0300 M.
(b) ácido butanoico 0.0600 M.
*(c) etilamina 0.100 M.
(d) trimetilamina 0.200 M.
*(e) NaOCl 0.200 M.
(f) CH_3CH_2COONa 0.0860 M.
*(g) clorhidrato de hidroxilamina 0.250 M.
(h) clorhidrato de etanolamina 0.0250 M.

9.21. Indique cuál es la concentración de los iones hidronio a 25 °C en
*(a) ácido cloroacético 0.100 M.
*(b) cloroacetato de sodio 0.100 M.
(c) metilamina 0.0100 M.

(d) clorhidrato de metilamina 0.0100 M.
*(e) clorhidrato de anilina 1.00×10^{-3} M.
(f) HIO_3 0.200 M.

9.22. ¿Qué es una disolución tampón y cuáles son sus propiedades?

*9.23. Defina qué es la capacidad de tamponamiento.

9.24. ¿Cuál de las siguientes disoluciones tiene mayor capacidad de tamponamiento: (a) una mezcla que contiene 0.100 mol de NH_3 y 0.200 mol de NH_4Cl o (b) una mezcla que contiene 0.0500 mol de NH_3 y 0.100 mol de NH_4Cl?

*9.25. Considere las disoluciones preparadas por:
(a) disolución de 8.00 mmol de NaOAc en 200 mL de HOAC 0.100 M.
(b) adición de 100 mL de NaOH 0.0500 M a 100 mL de HOAc 0.175 M.
(c) adición de 40.0 mL de HCl 0.1200 M a 160.0 mL de NaOAc 0.0420 M.

¿En qué aspectos se parecen entre sí estas disoluciones? ¿En qué difieren?

9.26. Consulte el Apéndice 3 y seleccione un par ácido/base adecuado para preparar una disolución tampón con un pH
*(a) 3.5. (b) 7.6. *(c) 9.3. (d) 5.1.

*9.27. ¿Qué peso de formiato de sodio se debe agregar a 400.0 mL de ácido fórmico 1.00 M para producir una disolución tampón cuyo pH sea 3.50?

9.28. ¿Qué peso de glicolato de sodio se debe agregar a 300.0 mL de ácido glicólico 1.00 M para dar lugar a una disolución tampón de pH 4.00?

*9.29. ¿Qué volumen de HCl 0.200 M se debe agregar a 250.0 mL de mandelato de sodio 0.300 M para dar lugar a una disolución tampón cuyo pH sea 3.37?

9.30. ¿Qué volumen de NaOH 2.00 M se debe agregar a 300.0 mL de ácido glicólico 1.00 M para dar lugar a una disolución tampón que tenga un pH de 4.00?

9.31. ¿Es verdadero, falso, o ambos, el enunciado siguiente? Indique la respuesta con ecuaciones, ejemplos o gráficas. «Una disolución tampón mantiene constante el pH de una disolución».

9.32. **Problema de alto grado de dificultad:** se puede demostrar[8] que la capacidad de tamponamiento es:

$$\beta = 2.303\left(\frac{K_w}{[H_3O^+]} + [H_3O^+] + \frac{c_T K_a [H_3O^+]}{(K_a + [H_3O^+])^2}\right)$$

donde c_T es la concentración analítica molar del tampón.
(a) Demuestre que

$$\beta = 2.303\,([OH^-] + [H_3O^+] + c_T\alpha_0\alpha_1)$$

(b) Utilice la ecuación de (a) para explicar la forma de la Figura 9.6.
(c) Derive la ecuación presentada al inicio del problema y demuestre que la capacidad de tamponamiento es máxima cuando $\alpha_0 = \alpha_1 = 0.5$.
(d) Describa las condiciones en las que se aplican estas relaciones.

[8] J. N. Butler, *Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach*, p.151. Menlo Park, CA: Addison-Wesley, 1964.

CAPÍTULO 10

Efecto de los electrolitos en los equilibrios químicos

El calotipo de la fotografía adjunta fue tomado por el inventor del proceso, William Henry Fox Talbot, en 1844. Originalmente, el papel fotosensible se elaboró cubriendo el papel con una disolución de cloruro de sodio, se dejó secar y se aplicó una segunda capa de nitrato de plata, generándose así una película de cloruro de plata. A continuación, se colocó la rama sobre el papel y se expuso a la luz. El cloruro de plata del papel se produjo gracias al equilibrio químico $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s)$, derivado de las actividades de los reactivos y productos.



En este capítulo se exploran los efectos detallados de los electrolitos en los equilibrios químicos. De forma estricta, las constantes de equilibrio de las reacciones químicas se deben expresar en función de las actividades de las especies participantes. La ***actividad*** *de una especie se relaciona con su concentración mediante el factor llamado* ***coeficiente de actividad****. En algunos casos, la actividad de un reactivo es esencialmente igual a su concentración, por lo que es posible escribir la constante de equilibrio según las concentraciones de las especies que participan en él. Sin embargo, las actividades y concentraciones podrían diferir considerablemente en el caso de los equilibrios iónicos. Dichos equilibrios se ven afectados por la concentración en disolución de electrolitos que puede que no participen directamente en la reacción.*

La constante de equilibrio basada en concentración de la Ecuación 9.7 en la página 237 es sólo una aproximación a las medidas reales de laboratorio. En este capítulo se muestra cómo el empleo de la forma aproximada de la constante de equilibrio a menudo origina errores significativos. También se estudia la diferencia entre la actividad de un soluto y su concentración, se calculan los coeficientes de actividad y se usan estos últimos para modificar la expresión aproximada con el fin de calcular las concentraciones de las especies que reflejen más estrechamente los sistemas de laboratorio reales en equilibrio químico.

10A EFECTO DE LOS ELECTROLITOS EN LOS EQUILIBRIOS QUÍMICOS

A nivel experimental, la posición de muchos equilibrios en disolución depende de la concentración de electrolitos del medio, incluso si el electrolito añadido no contiene iones comunes con los que participan en el equilibrio. Por ejemplo, considere de nuevo la oxidación del ion yoduro por el ácido arsénico que se describe en la Sección 9B.1:

$$H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O$$

Si se agrega a esta disolución un electrolito, como el nitrato de bario, sulfato de potasio o perclorato de sodio, el color del ion triyoduro se vuelve menos intenso. Esta menor intensidad significa que la concentración de I_3^- ha disminuido y que el equilibrio se ha desplazado hacia la izquierda por la adición del electrolito.

▶ Las constantes de equilibrio basadas en concentración se escriben frecuentemente con un apóstrofe, por ejemplo, K'_w, K'_{ps} y K'_a.

En la Figura 10.1, se ilustra de nuevo el efecto de los electrolitos. La curva A es una representación del producto de las *concentraciones* molares de los iones hidronio e hidróxido ($\times 10^{14}$) en función de la concentración de cloruro de sodio. Este producto iónico basado en la *concentración* se simboliza con K'_w. A bajas concentraciones de cloruro de sodio, K'_w se vuelve independiente de la concentración del electrolito y es igual a 1.00×10^{-14}, que es la constante *termodinámica* de producto iónico del agua, K_w. Se denomina **ley limitante** a una relación que se acerca a un valor constante, igual que un parámetro que se acerque a cero (en este caso, la concentración del electrolito), y el valor numérico constante observado en este límite se denomina **valor limitante**.

▶ Cuando la concentración de los electrolitos disminuye hasta valores muy pequeños, las constantes de equilibrio basadas en concentración se acercan a sus valores termodinámicos, K_w, K_{ps} y K_a.

El eje vertical de la curva *B* de la Figura 10.1 es el producto de la concentración molar de los iones bario y sulfato ($\times 10^{10}$) en disoluciones saturadas de sulfato de bario. Este producto de solubilidad basado en la concentración se denota por medio de K'_{ps}. A bajas concentraciones del electrolito, K'_{ps} tiene un valor limitante de 1.1×10^{-10}, que es el valor termodinámico aceptado para el K_{ps} del sulfato de bario.

La curva *C* es una representación de K'_a ($\times 10^5$), el cociente de concentraciones del equilibrio de disociación del ácido acético, en función de la concentración del electrolito. Una vez más, la función de ordenadas tiende a un valor limitante K_a, que es la constante termodinámica de acidez de la disociación del ácido acético.

Las líneas discontinuas de la Figura 10.1 corresponden al comportamiento ideal de los solutos. Advierta que las desviaciones respecto de lo ideal pueden ser significativas. Por ejemplo, el producto de la concentración molar de los iones hidrógeno e hidróxido aumenta de 1.0×10^{-14} en el agua pura hasta casi 1.7×10^{-14} en una disolución de cloruro de sodio 0.1 M, es decir, un incremento de un 70%. El efecto es incluso mayor en el caso del sulfato de bario; En este caso el valor de K'_{ps} en cloruro de sodio 0.1 M es más del doble de su valor limitante.

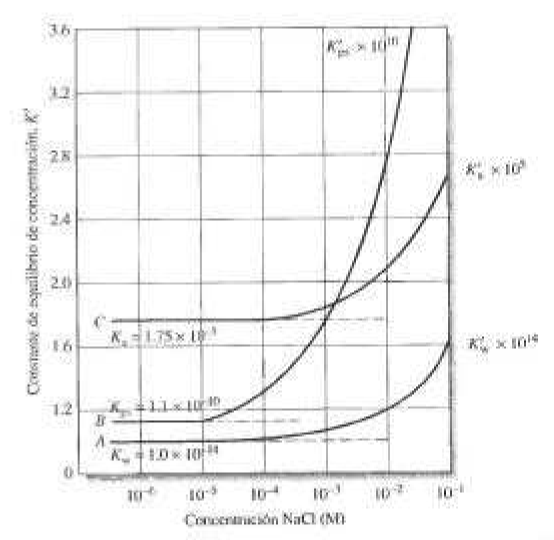


Figura 10.1. Efecto de la concentración de electrolitos en las constantes de equilibrio basadas en concentración.

El efecto del electrolito que se muestra en la Figura 10.1 no es propio del cloruro de sodio. De hecho, se obtendrían curvas idénticas si se sustituyera el nitrato de potasio o el perclorato de sodio por cloruro de sodio. En todos los casos, el origen de tal efecto es la atracción electrostática entre los iones del electrolito y los de las especies reactivas de carga opuesta. Las fuerzas electrostáticas relacionadas con cada uno de los iones cargados son aproximadamente las mismas, de modo que estas tres sales producen efectos en los equilibrios que son esencialmente idénticos.

A continuación, se estudia cómo tener en cuenta el efecto del electrolito cuando se pretende realizar cálculos de equilibrio más precisos.

10A.1. Efecto de las cargas iónicas en los equilibrios

Estudios exhaustivos han revelado que la magnitud del efecto de los electrolitos depende en gran medida de las cargas de las especies que participan en un equilibrio. Cuando se trata sólo de especies neutras, la posición del equilibrio es esencialmente independiente de la concentración de los electrolitos. Si participan especies iónicas, la magnitud del efecto del electrolito aumenta con la carga. Esta generalización se demuestra con las tres curvas de solubilidad mostradas en la Figura 10.2. Obsérvese, por ejemplo, que la solubilidad del sulfato de bario, que contiene dos iones de carga doble, en una disolución de nitrato de potasio 0.02 M es mayor que en el agua pura en un factor de 2. Este mismo cambio en la concentración del electrolito aumenta la solubilidad del yodato de bario en un factor de apenas 1.25 y la del cloruro de plata en 1.2. El incremento en el efecto a causa de los iones de carga doble se refleja también en una mayor pendiente de la curva *B* de la Figura 10.1.

10A.2. Efecto de la fuerza iónica

Estudios sistemáticos han mostrado que el efecto del electrolito añadido en los equilibrios es *independiente* de la naturaleza química del electrolito, pero depende de una propiedad de la disolución denominada **fuerza iónica**. Esta cantidad se define como

$$\text{fuerza iónica} = \mu = \frac{1}{2}([A]Z_A^2 + [B]Z_B^2 + [C]Z_C^2 + \cdots) \tag{10.1}$$

donde [A], [B], [C], ... son las concentraciones molares de las especies de los iones A, B, C, ... y Z_A, Z_B, Z_C, ... son sus cargas.

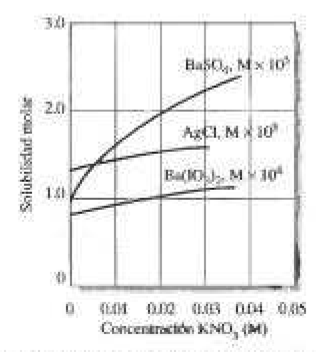
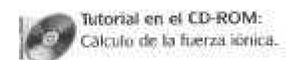


Figura 10.2. Efecto de la concentración de electrolitos en la solubilidad de algunas sales.


Tutorial en el CD-ROM: Cálculo de la fuerza iónica.

EJEMPLO 10.1

Calcule la fuerza iónica de: (a) una disolución de KNO_3 0.1 M y (b) una disolución de Na_2SO_4 0.1 M.

(a) En el caso de la disolución de KNO_3, $[K^+]$ y $[NO_3^-]$ son 0.1 M y:

$$\mu = \frac{1}{2}(0.1\ M \times 1^2 + 0.1\ M \times 1^2) = 0.1\ M$$

(b) En la disolución de Na_2SO_4, $[Na^+] = 0.2$ M y $[SO_4^{2-}] = 0.1$ M. Por lo tanto:

$$\mu = \frac{1}{2}(0.2\ M \times 1^2 + 0.1\ M \times 2^2) = 0.3\ M$$

EJEMPLO 10.2

¿Cuál es la fuerza iónica de una disolución 0.05 M en KNO_3 y 0.1 M en Na_2SO_4?

$$\mu = \frac{1}{2}(0.05\ M \times 1^2 + 0.05\ M \times 1^2 + 0.2\ M \times 1^2 + 0.1\ M \times 2^2) = 0.35\ M$$

Estos ejemplos muestran que la fuerza iónica de una disolución de un electrolito fuerte que consista únicamente en iones de una carga es idéntica a su concentración molar total. Sin embargo, dicha fuerza es mayor que la concentración molar si la disolución contiene iones de cargas múltiples (Tabla 10.1).

Simulación en el CD-ROM: Exploración de los efectos de la fuerza del electrolito en la fuerza iónica de una disolución.

Para disoluciones con fuerza iónica de 0.1 M o menor, el efecto del electrolito es *independiente de las clases de iones y depende únicamente de la fuerza iónica*. Por tanto, la solubilidad del sulfato de bario es la misma en disolución acuosa de ioduro sódico, nitrato potásico cloruro de aluminio siempre que las concentraciones de estas especies tengan misma fuerza iónica. Nótese que esta independencia con respecto a especies electrólitas desaparece con fuerzas iónicas altas.

10A.3. El efecto salino

El efecto del electrolito que se acaba de describir, también denominado **efecto salino**, resulta de las fuerzas de atracción y repulsión electrostáticas que existen

TABLA 10.1
Efecto de la carga en la fuerza iónica

Tipo de electrolito	Ejemplos	Fuerza iónica*
1:1	NaCl	c
1:2	$Ba(NO_3)_2$, NA_2SO_4	$3c$
1:3	$Al(NO_3)_3$, Na_3PO_4	$6c$
2:2	$MgSO_4$	$4c$

*c = molaridad de la sal.

entre los iones de un electrolito y los iones que participan en un equilibrio. Tales fuerzas hacen que cada ion proveniente del reactivo disociado esté rodeado por una capa de disolución que contiene un exceso leve de iones de electrolitos de carga opuesta. Por ejemplo, cuando un precipitado de sulfato de bario se equilibra con una disolución de cloruro de sodio, cada ion bario disuelto se rodea de una atmósfera iónica, la cual (como consecuencia de las atracciones y repulsiones electrostáticas) tiene una pequeña carga negativa neta media que es debida a la repulsión de los iones sodio y la atracción de los iones cloruro. De manera similar, cada ion sulfato está rodeado por una atmósfera iónica que tiende a ser levemente positiva. Estas capas con carga hacen que los iones bario parezcan en cierta forma un tanto menos positivos, y los iones sulfato, un tanto menos negativos, si se compara con lo que ocurre en ausencia del electrolito. Las consecuencias de este efecto consisten en una disminución de la atracción global entre los iones bario y sulfato, y en un aumento de la solubilidad, cada vez mayor al incrementarse el número de iones de electrolitos en la disolución. En otras palabras, la *concentración efectiva* de iones bario y sulfato disminuye a medida que aumenta la fuerza iónica del medio.

10B COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Los químicos usan el término actividad, a, para explicar los efectos de los electrolitos en los equilibrios químicos. La actividad o concentración efectiva de la especie X depende de la fuerza iónica del medio y se define como:

$$a_x = [X]\,\gamma_x \qquad (10.2)$$

donde a_x es la actividad de la especie X, [X] es su concentración molar y γ_x es una término sin dimensiones, llamada **coeficiente de actividad**. Este coeficiente y, por lo tanto, la actividad de X, varía con la fuerza iónica de manera que la sustitución de [X] por a_x en cualquier expresión de constantes de equilibrio provoca que la constante sea independiente de la fuerza iónica. A modo de ejemplo, si X_mY_n es un precipitado, la expresión termodinámica del producto de solubilidad se define mediante la ecuación siguiente:

◀ La actividad de una especie es una medida de su concentración efectiva según se determina por las propiedades coligativas (como aumentar el punto de ebullición o disminuir el punto de congelación del agua), conductividad eléctrica y por efecto de acción de masa.

$$K_{ps} = a_X^m \cdot a_Y^n \qquad (10.3)$$

Aplicar la Ecuación 10.2 lleva a

$$K_{ps} = [X]^m [Y]^n \cdot \gamma_X^m \gamma_Y^n = K'_{ps} \cdot \gamma_X^m \gamma_Y^n \qquad (10.4)$$

Aquí, K'_{ps} es la **constante del producto de solubilidad basada en concentración** y K_{ps} es la constante termodinámica de equilibrio[1]. Los coeficientes de actividad γ_X y γ_Y varían con la fuerza iónica de forma que el valor numérico de K_{ps} se mantenga constante e independiente de la fuerza iónica (a diferencia de la constante de concentración, K'_{ps}).

[1] En los siguientes capítulos se empleará la notación con apóstrofos sólo cuando sea necesario distinguir entre las constantes de equilibrio termodinámico y de concentración.

10B.1. Propiedades de los coeficientes de actividad

Los coeficientes de actividad tienen las siguientes propiedades:

▶ Conforme $\mu \rightarrow 0$, $\gamma_X \rightarrow 1$, $a_X \rightarrow [X]$, y $K'_{ps} \rightarrow K_{ps}$.

1. El coeficiente de actividad de una especie es una medida de la efectividad con la que dicha especie influye en un equilibrio en el cual participa. En disoluciones muy diluidas, cuya fuerza iónica es mínima, tal efectividad se hace constante y el coeficiente de actividad es la unidad. En tales circunstancias, la actividad y la concentración molar son idénticas (como lo son las constantes de equilibrio termodinámica y de concentración). Sin embargo, el ion pierde parte de su efectividad al aumentar la fuerza iónica, y disminuye su coeficiente de actividad. Este comportamiento podría resumirse en las Ecuaciones 10.2 y 10.3. Si la fuerza iónica es moderada, $\gamma_X < 1$; a medida que la dilución de una disolución se acerca a infinito, $\gamma_X \rightarrow 1$ y, por consiguiente, $a_X \rightarrow [X]$ y $K'_{ps} \rightarrow K_{ps}$. En el caso de una fuerza iónica alta ($\mu > 0.1$ M), los coeficientes de actividad suelen incrementarse y podrían ser incluso mayores que la unidad. La interpretación del comportamiento de disoluciones en estos casos es difícil, por lo que aquí el análisis se limita a casos de fuerza iónica baja o moderada (es decir, en las que $\mu \leq 0.1$ M). La variación de coeficientes de actividad típicos en función de la fuerza iónica se muestra en la Figura 10.3.
2. En disoluciones no muy concentradas, el coeficiente de actividad de una especie dada es independiente de la naturaleza del electrolito y depende sólo de la fuerza iónica.
3. Para una fuerza iónica dada, el coeficiente de actividad de un ion se desvía de la unidad al aumentar la carga de la especie. Este efecto se muestra en la Figura 10.3.
4. El coeficiente de actividad de una molécula sin carga es cercano a la unidad, independientemente de la fuerza iónica.
5. Para una fuerza iónica dada, los coeficientes de actividad de iones de la misma carga son aproximadamente iguales. Las pequeñas variaciones que existen se pueden relacionar con el diámetro efectivo de los iones hidratados.
6. El coeficiente de actividad de un ion dado describe su comportamiento efectivo en todos los equilibrios en los que participa. Por ejemplo, con una fuerza iónica dada, un solo coeficiente de actividad del ion cianuro describe el efecto de esta especie en cualquiera de los equilibrios siguientes:

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$$
$$Ag^+ + CN^- \rightleftharpoons AgCN(s)$$
$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$$

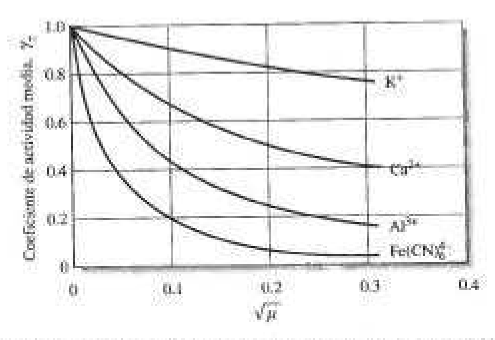


Figura 10.3. Efecto de la fuerza iónica en los coeficientes de actividad.

10B.2. La ecuación de Debye-Hückel

En 1923, P. Debye y E. Hückel emplearon el modelo de atmósfera iónica, que se describe en la Sección 10A.3, para deducir una ecuación que permite el cálculo de los coeficientes de actividad de iones a partir de su carga y su tamaño medio[7]. Esta ecuación, que se conoce como **ecuación de Debye-Hückel,** tiene la forma:

$$-\log \gamma_X = \frac{0.51 Z_X^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3.3\alpha_X \sqrt{\mu}} \qquad (10.5)$$

donde

γ_X = coeficiente de actividad de la especie X
Z_X = carga de la especie X
μ = fuerza iónica de la disolución
α_X = diámetro efectivo del ion X hidratado en nanómetros (10^{-9} m)

Las constantes 0.51 y 3.3 son aplicables a disoluciones acuosas cuando la temperatura es de 25 °C, pero deben usarse otros valores a otras temperaturas.

Desafortunadamente, en la Ecuación 10.5 existe una gran incertidumbre en cuanto a la magnitud de α_X. Su valor parece ser aproximadamente 0.3 nm para la mayor parte de los iones de una sola carga. Para estas especies, el denominador de la ecuación de Debye-Hückel se simplifica hasta $1 + \sqrt{\mu}$. En el caso de iones con mayor carga, α_X puede ser hasta de 1.0 nm. Este aumento de tamaño al incrementarse la carga tiene mucho sentido en química. Cuanto mayor sea la carga de un ion, tanto mayor es el número de moléculas polares de agua que se mantienen en la capa de solvatación alrededor del mismo. Cuando la fuerza iónica es menor de 0.01 M, el segundo término del denominador es pequeño respecto del primero. Con ese valor de fuerza iónica, la incertidumbre respecto de α_X reviste poca importancia en el cálculo de coeficientes de actividad.

Kielland[3] estimó los valores de α_X para numerosos iones a partir de varios datos experimentales. Los mejores valores para los diámetros efectivos aparecen en la Tabla 10.2. También se muestran los coeficientes de actividad calculados mediante la Ecuación 10.5, empleando estos valores en el parámetro de tamaño.

Desafortunadamente, la determinación experimental de coeficientes de actividad de un solo ion, como los que se muestran en la Tabla 10.2, es imposible ya que todos los métodos experimentales proporcionan únicamente un coeficiente de actividad medio para los iones positivos o negativos en una disolución. Dicho de otra manera, es imposible medir las propiedades de iones individuales en presencia de contra-iones de carga opuesta y moléculas de disolvente. No obstante, debe resaltarse que los coeficientes de actividad medios calculados a partir de los datos de la Tabla 10.2 concuerdan satisfactoriamente con los valores experimentales.

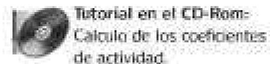
La concordancia entre los valores calculados y experimentales de los coeficientes de actividad iónica medios permite inferir que la relación de Debye-Hückel y los datos de la Tabla 10.2 aportan coeficientes de actividad satisfactorios para fuerzas iónicas hasta de aproximadamente 0.1 M. La ecuación falla cuando se excede ese valor y resulta imperativo determinar experimentalmente los coeficientes de actividad medios.

Peter Debye (1884-1966), quien nació y estudió en Europa, se convirtió en profesor de química en Cornell University en 1940. Sobresalió por su trabajo en diversas áreas de la química, como las disoluciones electrolíticas, difracción de rayos X y las propiedades de moléculas polares. Fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1936.

◄ Cuando μ es < 0.01 M, $1 + \sqrt{\mu} \approx 1$ y la Ecuación 10.5 se convierte en:

$$-\log \gamma_X = 0.51 Z_X^2 \sqrt{\mu}.$$

Esta ecuación se llama ley limitante de Debye-Hückel (LLDH). Por lo tanto, en disoluciones con fuerza iónica muy baja (μ < 0.01 M), es posible usar dicha ley para calcular los coeficientes de actividad aproximados.


Tutorial en el CD-Rom: Calculo de los coeficientes de actividad.

[7] Debye y E. Hückel, *Physik. Z.*, **1923**, *24*, 185.
[3] J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, 1675.

10B.2. La ecuación de Debye-Hückel

En 1923, P. Debye y E. Hückel emplearon el modelo de atmósfera iónica, que se describe en la Sección 10A.3, para deducir una ecuación que permite el cálculo de los coeficientes de actividad de iones a partir de su carga y su tamaño medio[2]. Esta ecuación, que se conoce como **ecuación de Debye-Hückel**, tiene la forma:

$$-\log \gamma_X = \frac{0.51 Z_X^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3.3\alpha_X \sqrt{\mu}} \qquad (10.5)$$

donde

γ_X = coeficiente de actividad de la especie X
Z_X = carga de la especie X
μ = fuerza iónica de la disolución
α_X = diámetro efectivo del ion X hidratado en nanómetros (10^{-9} m)

Las constantes 0.51 y 3.3 son aplicables a disoluciones acuosas cuando la temperatura es de 25 °C, pero deben usarse otros valores a otras temperaturas.

Desafortunadamente, en la Ecuación 10.5 existe una gran incertidumbre en cuanto a la magnitud de α_X. Su valor parece ser aproximadamente 0.3 nm para la mayor parte de los iones de una sola carga. Para estas especies, el denominador de la ecuación de Debye-Hückel se simplifica hasta $1 + \sqrt{\mu}$. En el caso de iones con mayor carga, α_X puede ser hasta de 1.0 nm. Este aumento de tamaño al incrementarse la carga tiene mucho sentido en química. Cuanto mayor sea la carga de un ion, tanto mayor es el número de moléculas polares de agua que se mantienen en la capa de solvatación alrededor del mismo. Cuando la fuerza iónica es menor de 0.01 M, el segundo término del denominador es pequeño respecto del primero. Con ese valor de fuerza iónica, la incertidumbre respecto de α_A reviste poca importancia en el cálculo de coeficientes de actividad.

Kielland[3] estimó los valores de α_X para numerosos iones a partir de varios datos experimentales. Los mejores valores para los diámetros efectivos aparecen en la Tabla 10.2. También se muestran los coeficientes de actividad calculados mediante la Ecuación 10.5, empleando estos valores en el parámetro de tamaño.

Desafortunadamente, la determinación experimental de coeficientes de actividad de un solo ion, como los que se muestran en la Tabla 10.2, es imposible ya que todos los métodos experimentales proporcionan únicamente un coeficiente de actividad medio para los iones positivos o negativos en una disolución. Dicho de otra manera, es imposible medir las propiedades de iones individuales en presencia de contra-iones de carga opuesta y moléculas de disolvente. No obstante, debe resaltarse que los coeficientes de actividad medios calculados a partir de los datos de la Tabla 10.2 concuerdan satisfactoriamente con los valores experimentales.

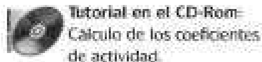
La concordancia entre los valores calculados y experimentales de los coeficientes de actividad iónica medios permite inferir que la relación de Debye-Hückel y los datos de la Tabla 10.2 aportan coeficientes de actividad satisfactorios para fuerzas iónicas hasta de aproximadamente 0.1 M. La ecuación falla cuando se excede ese valor y resulta imperativo determinar experimentalmente los coeficientes de actividad medios.

Peter Debye (1884-1966), quien nació y estudió en Europa, se convirtió en profesor de química en Cornell University en 1940. Sobresalió por su trabajo en diversas áreas de la química, como las disoluciones electrolíticas, difracción de rayos X y las propiedades de moléculas polares. Fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1936.

◄ Cuando μ es < 0.01 M, $1 + \sqrt{\mu} \approx 1$ y la Ecuación 10.5 se convierte en:

$$-\log \gamma_X = 0.51 Z_X^2 \sqrt{\mu}$$

Esta ecuación se llama ley limitante de Debye-Hückel (LLDH). Por lo tanto, en disoluciones con fuerza iónica muy baja (μ < 0.01 M), es posible usar dicha ley para calcular los coeficientes de actividad aproximados.


Tutorial en el CD-Rom: Cálculo de los coeficientes de actividad.

[2] Debye y E. Hückel, *Physik. Z.*, **1923**, *24*, 185.
[3] J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, 1675.

TABLA 10.2

Coeficientes de actividad de iones a 25 °C

		Coeficiente de actividad a la fuerza iónica señalada				
Ion	α_X, nm	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
H_3O^+	0.9	0.967	0.934	0.913	0.85	0.83
Li^+, $C_6H_5COO^-$	0.6	0.966	0.930	0.907	0.83	0.80
Na^+, IO_3^-, HSO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$, OAc^-	0.4–0.45	0.965	0.927	0.902	0.82	0.77
OH^-, F^-, SCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-	0.35	0.965	0.926	0.900	0.81	0.76
K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-, $HCOO^-$	0.3	0.965	0.925	0.899	0.81	0.75
Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, NH_4^+	0.25	0.965	0.925	0.897	0.80	0.75
Mg^{2+}, Be^{2+}	0.8	0.872	0.756	0.690	0.52	0.44
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ftalato^{2-}	0.6	0.870	0.748	0.676	0.48	0.40
Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}	0.5	0.869	0.743	0.668	0.46	0.38
Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$	0.45	0.868	0.741	0.665	0.45	0.36
Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}	0.40	0.867	0.738	0.661	0.44	0.35
Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}	0.9	0.737	0.540	0.443	0.24	0.18
PO_4^{3-}, $Fe(CN)_6^{3-}$	0.4	0.726	0.505	0.394	0.16	0.095
Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}	1.1	0.587	0.348	0.252	0.10	0.063
$Fe(CN)_6^{4-}$	0.5	0.569	0.305	0.200	0.047	0.020

Fuente: Reproducido con autorización de J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, 1675. Copyright 1937 American Chemical Society.



RECUADRO 10.1

Coeficientes de actividad medios

El coeficiente de actividad medio del electrolito A_mB_n se define como

$$\gamma_{\pm} = \text{coeficiente de actividad medio} = (\gamma_A^m \gamma_B^n)^{1/(m+n)}$$

El coeficiente de actividad medio se puede medir de diferentes maneras, pero es imposible resolver experimentalmente este término en los coeficientes de actividad específicos para γ_A y γ_B. Por ejemplo, si

$$K_{ps} = [A]^m [B]^n \cdot \gamma_A^m \gamma_B^n = [A]^m [B]^n (\gamma_{\pm})^{m+n}$$

Es posible obtener K_{ps} al medir la solubilidad de A_mB_n en una disolución cuya concentración electrolítica sea cercana a 0 (es decir, donde tanto γ_A como $\gamma_B \rightarrow 1$). Una segunda medida de solubilidad con una cierta fuerza iónica μ_1 arroja valores de [A] y [B]. Luego estos datos permiten calcular $\gamma_A^m \gamma_B^n = (\gamma_{\pm})^{m+n}$ para la fuerza iónica μ_1.

Es importante entender que este procedimiento no aporta datos experimentales suficientes para el cálculo de las cantidades *individuales* γ_A y γ_B, además de que parece no haber otra información experimental que permita evaluar tales cantidades. Esta situación es generalizada, de modo que la determinación *experimental* de un coeficiente de actividad resulta imposible.

EJEMPLO 10.3

(a) Con la Ecuación 10.5, calcule el coeficiente de actividad del Hg^{2+} en una disolución que tiene una fuerza iónica de 0.085 M. Utilice 0.5 nm como diámetro efectivo del ion. (b) Compare el valor obtenido en el apartado (a) con el coeficiente de actividad obtenido por interpolación lineal de los datos de la Tabla 10.2 para los coeficientes del ion y las fuerzas iónicas 0.1 y 0.05 M.

(a)
$$-\log \gamma_{Hg^{2+}} = \frac{(0.51)(2)^2\sqrt{0.085}}{1 + (3.3)(0.5)\sqrt{0.085}} = 0.4016$$

$$\gamma_{Hg^{2+}} = 10^{-0.4016} = 0.397 \approx 0.40$$

(b) Según la Tabla 10.1:

μ	$\gamma_{Hg^{2+}}$
0.1 M	0.38
0.05 M	0.46

Por lo tanto, cuando $\Delta\mu = (0.10 \text{ M} - 0.05 \text{ M}) = 0.05$ M, $\Delta\gamma_{Hg^{2+}} = 0.46 - 0.38 = 0.08$. Para una fuerza iónica de 0.085 M,

$$\Delta\mu = (0.100 \text{ M} - 0.085 \text{ M}) = 0.015 \text{ M}$$

y

$$\Delta\gamma_{Hg^{2+}} = \frac{0.015}{0.05} \times 0.08 = 0.024$$

Por tanto,

$$\gamma_{Hg^{2+}} = 0.38 + 0.024 = 0.404 \approx 0.40$$

◄ Los valores de los coeficientes de actividad con fuerzas iónicas no enumeradas en la Tabla 10.2 se pueden aproximar por interpolación, como se muestra en el Ejemplo 10.3(b).

10B.3. Cálculos de equilibrio con coeficientes de actividad

Los cálculos de equilibrio con coeficientes de actividad generan resultados que concuerdan más exactamente con los datos experimentales que los que se obtienen con concentraciones molares. Salvo que se indique lo contrario, las constantes de equilibrio que se encuentran en las tablas se basan generalmente en actividades y, por consiguiente, son termodinámicas. Los ejemplos siguientes ilustran la aplicación de los coeficientes de actividad de la Tabla 10.2 a tales datos.

EJEMPLO 10.4

Halle el error relativo introducido al prescindir de las actividades en el cálculo de la solubilidad del $Ba(IO_3)_2$ en una disolución de $Mg(IO_3)_2$ 0.033 M. El producto de solubilidad termodinámico del $Ba(IO_3)_2$ es 1.57×10^{-9} (Apéndice 2).

En principio, se escribe la expresión de producto de solubilidad con base en actividades:

$$a_{Ba^{2+}} \cdot a^2_{IO_3^-} = K_{ps} = 1.57 \times 10^{-9}$$

donde $a_{Ba^{2+}}$ y $a_{IO_3^-}$ son las actividades de los iones bario y yodato. Al reemplazar las actividades en esta ecuación por los coeficientes de actividad y concentraciones de la Ecuación 10.2 se llega a

$$[Ba^{2+}]\,\gamma_{Ba^{2+}} \cdot [IO_3^-]^2\,\gamma^2_{IO_3^-} = K_{ps}$$

(continúa)

donde $\gamma_{Ba^{2+}}$ y $\gamma_{IO_3^-}$ son los coeficientes de actividad de los dos iones. Tras reorganizar la expresión, se obtiene

$$K'_{ps} = \frac{K_{ps}}{\gamma_{Ba^{2+}}\gamma^2_{IO_3^-}} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 \qquad [10.6]$$

donde K'_{ps} es *el producto de solubilidad basado en concentración.*

La fuerza iónica de la disolución se obtiene al sustituir en la Ecuación 10.1:

$$\mu = \frac{1}{2}([Mg^{2+}] \times 2^2 + [IO_3^-] \times 1^2)$$

$$= \frac{1}{2}(0.033\ M \times 4 + 0.066\ M \times 1) = 0.099\ M \approx 0.1\ M$$

Para calcular μ, se ha supuesto que los iones Ba^{2+} e IO^{-3} del precipitado no tienen efecto significativo en la fuerza iónica de la disolución. Esta simplificación parece justificada si se considera la baja solubilidad del yodato de bario y la concentración relativamente alta del $Mg(IO_3)_2$. Cuando no resulta posible realizar tal supuesto, las concentraciones de los dos iones se pueden aproximar mediante el cálculo de solubilidad, en el cual se supone que las actividades y concentraciones son idénticas (como en los Ejemplos 9.3 a 9.5). Dichas concentraciones se usan después para obtener un mejor valor de μ.

Volviendo ahora a la Tabla 10.2, hallamos que para fuerza iónica de 0.1 M,

$$\gamma_{Ba^{2+}} = 0.38 \qquad \gamma_{IO_3^-} = 0.77$$

Si la fuerza iónica calculada no se corresponde con ninguna de las mostradas en las columnas de la tabla, se podrían calcular $\gamma_{Ba^{2+}}$ y $\gamma_{IO_3^-}$ a partir de la Ecuación 10.5.

Al sustituir en la expresión termodinámica del producto de solubilidad se obtiene lo siguiente:

$$K'_{ps} = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{(0.38)(0.77)^2} = 6.97 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = 6.97 \times 10^{-9}$$

Después se procede como en los cálculos previos de solubilidad:

$$\text{solubilidad} = [Ba^{2+}]$$

$$[IO_3^-] = 2 \times 0.033\ M + 2[Ba^{2+}] \approx 0.066\ M$$

$$[Ba^{2+}](0.066)^2 = 6.97 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}] = \text{solubilidad} = 1.60 \times 10^{-6}\ M$$

Si no se tienen en cuenta las actividades, la solubilidad es:

$$[Ba^{2+}](0.066)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}] = \text{solubilidad} = 3.60 \times 10^{-7}\ M$$

$$\text{error relativo} = \frac{3.60 \times 10^{-7} - 1.60 \times 10^{-6}}{1.60 \times 10^{-6}} \times 100\% = -77\%$$

EJEMPLO 10.5

Use las actividades para calcular la concentración de iones hidronio en una disolución 0.120 M de HNO_2 y 0.05 M de NaCl. ¿Cuál es el error porcentual relativo en el que se incurre al excluir las correcciones de actividades?

La fuerza iónica de esta disolución es:

$$\mu = \frac{1}{2}(0.0500\ \text{M} \times 1^2 + 0.0500\ \text{M} \times 1^2) = 0.0500\ \text{M}$$

Según la Tabla 10.2, con una fuerza iónica de 0.05 M se tiene que:

$$\gamma_{H_3O^+} = 0.85 \qquad \gamma_{NO_2^-} = 0.81$$

Además, según la regla 4 (página 276), es posible escribir

$$\gamma_{HNO_2} = 1.0$$

Estos tres valores de γ permiten el cálculo de una constante de disociación basada en la concentración a partir de la constante termodinámica 7.1×10^{-4} (Apéndice 3):

$$K_a' = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = \frac{K_a \cdot \gamma_{HNO_2}}{\gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{NO_2^-}} = \frac{7.1 \times 10^{-4} \times 1.0}{0.85 \times 0.81} = 1.03 \times 10^{-3}$$

Si procedemos como en el Ejemplo 9.7, se puede escribir

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times c_a} = \sqrt{1.03 \times 10^{-3} \times 0.120} = 1.11 \times 10^{-2}\ \text{M}$$

Advierta que suponer coeficientes de actividad unitarios da lugar a $[H_3O^+] = 9.2 \times 10^{-3}$ M.

$$\text{error relativo} = \frac{9.2 \times 10^{-3} - 1.11 \times 10^{-2}}{1.11 \times 10^{-2}} \times 100\% = -17\%$$

En este ejemplo se supone que la contribución de la disociación del ácido a la fuerza iónica es insignificante. Además, se ha empleado la solución aproximada para calcular la concentración del ion hidronio. Véase un análisis de estas aproximaciones en el Problema 10.18.

10B.4. Omisión de los coeficientes de actividad en los cálculos de equilibrio

En la práctica, en las aplicaciones de la ley de equilibrio se omiten los coeficientes de actividad y se recurre simplemente a las concentraciones molares. Dicha aproximación simplifica de manera importante los cálculos y reduce mucho la cantidad de datos necesarios. El error que se introduce al suponer el valor de la unidad para el coeficiente de actividad no es, en muchos casos, lo suficientemente grande para conducir a falsas conclusiones. Sin embargo, el hecho de omitir los coeficientes de actividad podría introducir un error numérico significativo en cálculos de este tipo.

A modo de ejemplo, advierta que la omisión de las actividades en el Ejemplo 10.4 produjo un error de casi un 77%. Preste atención a las situaciones en las que es probable que al sustituir la actividad por la concentración se cometan errores de mayor cuantía. Cuando la fuerza iónica es considerable (0.01 M o más) o los iones que participan tienen cargas múltiples (Tabla 10.2), sobrevienen discrepancias significativas. El uso de concentraciones en cálculos de la ley de masa suele permitir la obtención de resultados razonablemente precisos en el caso de disoluciones diluidas (fuerza iónica < 0.01 M) de sustancias no electrolíticas o de iones de una sola carga. Las correcciones relativas a la actividad son imperativas cuando, como ocurre con frecuencia, las disoluciones tienen fuerza iónica mayor de 0.01 M. Las aplicaciones informáticas, como Excel, disminuyen mucho el tiempo y el esfuerzo necesarios para esos cálculos.

También es importante resaltar que la disminución de la solubilidad como consecuencia de la presencia de un ion común al precipitado se contrarresta en parte con una mayor concentración electrolítica asociada a la presencia de la sal que contiene el ion común.

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 5 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* se estudia la solubilidad de una sal en presencia de un electrolito que cambia la fuerza iónica de la disolución. Dicha fuerza también se modifica con la solubilidad. En primer lugar, se encuentra una solución iterativa, en la que se determina la solubilidad suponiendo que los coeficientes de solubilidad equivalen a la unidad. Luego, se calcula la fuerza iónica y ésta se usa para determinar los coeficientes de actividad, que a su vez sirven para obtener un nuevo valor de solubilidad. El proceso de iteración continúa hasta que los resultados alcancen un valor estable. Por último, se usa la herramienta Solver de Excel para calcular directamente la solubilidad a partir de una ecuación que contenga todas las variables.

WWWWWWWWWW
WWWWWWWWWW
WWWWWWWWWW

TAREAS EN LA RED

Leer los trabajos originales sobre importantes descubrimientos relacionados con el campo que le interese es instructivo e interesante. Hay dos sitios web, *Selected Classic Papers from the History of Chemistry* y *Classic Papers from the History of Chemistry (and Some Physics too)*, que contienen muchos ensayos originales, o su traducción al inglés, para quienes desean explorar los trabajos iniciales de la química. Si desea informarse sobre las primeras investigaciones en el tema de este capítulo, use el navegador para conectarse con **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, seleccione Web Works. Localice la sección del Capítulo 10 y haga clic en el vínculo a uno de los sitios web mencionados. Localice también el vínculo al famoso ensayo que publicaron Debye y Hückel acerca de la teoría de las disoluciones electrolíticas en 1923 y haga clic en él. Lea el ensayo y compare la notación que contiene con la de este capítulo. ¿Qué símbolo usan dichos autores para el coeficiente de actividad? ¿Qué fenómenos importantes relacionan los autores con su teoría? Tome nota de que los detalles matemáticos no son parte de la traducción al inglés del ensayo.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

*10.1. Distinga entre:
(a) actividad y coeficiente de actividad.
(b) constantes de equilibrio termodinámica y de concentración.

10.2. Enumere las propiedades generales de los coeficientes de actividad.

*10.3. Sin considerar los efectos resultantes de cambios de volumen, indique si esperaría que la fuerza iónica (1) aumentara, (2) disminuyera o (3) permaneciera esencialmente inalterada con la adición de NaOH a una disolución diluida de
(a) cloruro de magnesio [formas $Mg(OH)_2(s)$]
(b) ácido clorhídrico
(c) ácido acético

10.4. Sin considerar los efectos resultantes de cambios de volumen, indique si esperaría que la fuerza iónica (1) aumentara, (2) disminuyera o (3) permaneciera esencialmente inalterada con la adición de cloruro de hierro(III) a
(a) HCl.
(b) NaOH.
(c) $AgNO_3$.

10.5. Explique la razón de que, en la Figura 10.3, la pendiente inicial del Ca^{2+} sea mayor que la del K^+.

10.6. ¿Cuál es el valor numérico del coeficiente de actividad del amonio acuoso (NH_3) con un fuerza iónica de 0.1?

10.7. Calcule la fuerza iónica de una disolución que es
*(a) 0.040 M en $FeSO_4$.
(b) 0.20 M en $(NH_4)_2CrO_4$.
*(c) 0.10 M en $FeCl_3$ y 0.20 M en $FeCl_2$.
(d) 0.060 M en $La(NO_3)_3$ y 0.030 M en $Fe(NO_3)_2$.

10.8. Use la Ecuación 10.5 para calcular los coeficientes de actividad de:
*(a) Fe^{3+} con $\mu = 0.075$.
(b) Pb^{2+} con $\mu = 0.012$.
*(c) Ce^{4+} con $\mu = 0.080$.
(d) Sn^{4+} con $\mu = 0.060$.

10.9. Calcule los coeficientes de actividad de las especies del Problema 10.8 mediante la interpolación lineal de los datos en la Tabla 10.2.

10.10. En el caso de una disolución en la que μ es 5×10^{-2}, calcule K'_{ps} para:
*(a) AgSCN.
(b) PbI_2.
*(c) $La(IO_3)_3$.
(d) $MgNH_4PO_4$.

*10.11. Use las actividades para calcular la solubilidad molar del $Zn(OH)_2$ en
(a) KCl 0.0100 M.
(b) K_2SO_4 0.0167 M.
(c) la disolución que resulta de mezclar 20.0 mL de KOH 0.25 M con 80 mL de $ZnCl_2$ 0.0250 M.
(d) la disolución resultante de mezclar 20.0 mL de KOH 0.100 M con 80.0 mL de $ZnCl_2$ 0.0250 M.

*10.12. Calcule la solubilidad de los compuestos siguientes en una disolución de $Mg(ClO_4)_2$ 0.0333 M con (1) actividades y (2) concentraciones molares:
(a) AgSCN.
(b) PbI_2.
(c) $BaSO_4$.
(d) $Cd_2Fe(CN)_6$.

$$Cd_2Fe(CN)_6(s) \rightleftharpoons 2Cd^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \qquad K'_{ps} = 3.2 \times 10^{-17}$$

*10.13. Calcule la solubilidad de los compuestos siguientes en una disolución de $Ba(NO_3)_2$ 0.0167 M (1) con actividades y (2) concentraciones molares:
(a) $AgIO_3$.
(b) $Mg(OH)_2$.
(c) $BaSO_4$.
(d) $La(IO_3)_3$.

*10.14. Calcule el error relativo porcentual en la solubilidad mediante uso de concentraciones en lugar de actividades para los compuestos siguientes en KNO_3 0.05000 M con los productos de solubilidad termodinámicos mencionados en el Apéndice 2:
*(a) CuCl ($\alpha_{Cu^+} = 0.3$ nm).
(b) $Fe(OH)_2$.
*(c) $Fe(OH)_3$.
(d) $La(IO_3)_3$.
*(e) Ag_3AsO_4 ($\alpha_{AsO_4^{3-}} = 0.4$ nm).

10.15. Calcule el error relativo porcentual de la concentración del ion hidronio, utilizando concentraciones en lugar de actividades, en el cálculo del pH de una disolución de las especies siguientes con las constantes termodinámicas del Apéndice 3:
*(a) 0.100 M HOAc y 0.200 M NaOAc.
(b) 0.0500 M NH_3 y 0.200 M NH_4Cl.
(c) 0.0100 M $ClCH_2COOH$ y 0.0600 M $ClCH_2COONa$.

10.16. (a) Repita los cálculos del Problema 10.15 utilizando una hoja de cálculo. Varíe la concentración del $Ba(NO_3)_2$ de 0.0001 M a 1 M, en forma similar a la usada en el ejercicio con hoja de cálculo.
(b) Represente gráficamente pS frente a pc, donde pc es el logaritmo negativo de las concentraciones de $Ba(NO_3)_2$.

10.17. Diseñe y prepare una hoja de cálculo para determinar los coeficientes de actividad en formato similar al de la Tabla 10.2. Escriba los valores de α_X

en las celdas A3, A4, A5, y así sucesivamente, y las cargas iónicas en las celdas B3, B4, B5, etcétera. Introduzca el mismo conjunto de valores de fuerza iónica de la Tabla 10.2 en las celdas C2:G2. Escriba la fórmula de los coeficientes de actividad en las celdas C3:G3. No olvide usar referencias absolutas de celda para la fuerza iónica en las fórmulas de los coeficientes de actividad. Por último, copie las fórmulas de estos últimos a las filas que están bajo la línea C seleccionando C3:G3 y arrastrando hacia abajo. Compare los coeficientes de actividad que calcule con los de la Tabla 10.2. ¿Advierte discrepancias? En caso afirmativo, explique cómo surgieron.

10.18. **Problema de alto grado de dificultad.** En el Ejemplo 10.5, se omitió la contribución del ácido nitroso a la fuerza iónica y se empleó la solución simplificada de la concentración del ion hidronio:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_a}$$

(a) Solucione el problema mediante iteraciones, de modo que calcule realmente la fuerza iónica, primero sin considerar la disociación del ácido. Calcule luego, con ayuda de la ecuación de Debye-Hückel, los coeficientes de actividad correspondientes a los iones, estime una nueva K_a y un nuevo valor de $[H_3O^+]$. Repita el proceso, pero use las concentraciones de $[H_3O^+]$ y $[NO_2^-]$, junto con NaCl 0.05 M, para calcular una nueva fuerza iónica; una vez más, determine los coeficientes de actividad, K_a, y un nuevo valor de $[H_3O^+]$. Continúe la iteración hasta que obtenga dos valores consecutivos de $[H_3O^+]$ que no difieran entre sí más de un 0.1%. ¿Cuántas iteraciones requirió? ¿Cuál es el error relativo entre el valor final y el obtenido en el Ejemplo 10.5 sin corrección para la actividad? ¿Cuál es el error relativo entre los valores calculados primero y último? Convendría que usara una hoja de Excel que le facilite los cálculos.

(b) Efectúe ahora el mismo cálculo, pero en este caso determine la concentración del ion hidronio con la ecuación cuadrática o el método de aproximaciones sucesivas cada vez que calcule una nueva fuerza iónica. ¿Cuál es el grado de mejora que observa con respecto a los resultados obtenidos en el apartado anterior?

(c) ¿Cuándo son necesarias las correcciones para la actividad similares a las ejecutadas en el Apartado (a)? ¿Qué variables debe considerar para decidir cuándo aplicar todas las correcciones?

(d) ¿Cuándo se precisan correcciones como las del apartado (b)? ¿Qué criterios usa para decidir si debe o no realizar esas correcciones?

(e) Suponga que intenta determinar las concentraciones iónicas en una matriz compleja, como el suero sanguíneo o la orina. ¿Son posibles las correcciones para la actividad en tales sistemas? Explique su respuesta.

CAPÍTULO 11

Resolución de problemas de equilibrio en sistemas complejos

Los equilibrios en sistemas de elevada complejidad son de gran importancia en muchas áreas de la ciencia y desempeñan papeles importantes en el medio ambiente. Los ríos y los lagos, como el que se muestra en la fotografía, están sujetos a muchas fuentes de contaminación, que pueden hacer que el agua ya no pueda ser empleada para beber, nadar o pescar. Uno de los problemas más comunes en los lagos es la acumulación de nutrientes ocasionada por el flujo creciente de fosfatos y nitratos provenientes de plantas de tratamiento de aguas negras, fertilizantes, detergentes y desperdicios animales, así como de la erosión del suelo. Estos nutrientes intervienen en complejos equilibrios que favorecen el desarrollo desmesurado de plantas de raíz como el lirio acuático y las algas. Cuando estas plantas mueren y caen al fondo de los lagos, las bacterias que causan su descomposición agotan el oxígeno disuelto en las capas profundas, lo que ocasiona la muerte de muchos los peces comestibles.

El tema principal de este capítulo son los cálculos implicados en los equilibrios de elevada complejidad. En él se describe un método sistemático para la resolución de problemas de equilibrios múltiples. También se describe cómo calcular la solubilidad cuando tanto el pH como la formación de complejos afectan al equilibrio.



Charles C. Mincey

Las disoluciones acuosas que se emplean en el laboratorio contienen con frecuencia varias especies que interaccionan con el agua y entre sí dando lugar a dos o más equilibrios que ocurren de forma simultánea. Por ejemplo, cuando el agua se satura con sulfato de bario poco soluble, se forman tres equilibrios:

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-} \quad (11.1)$$

$$SO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2O \quad (11.2)$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad (11.3)$$

◄ La introducción de un nuevo sistema de equilibrio a una disolución no cambia las constantes de ninguno de los equilibrio existentes.

Si a este sistema se le agregan iones hidronio, el segundo equilibrio se desplaza hacia la derecha por el efecto del ion común. La disminución resultante en la concentración de sulfato hace que el primer equilibrio también se desplace hacia la derecha, aumentando por tanto la solubilidad del sulfato de bario.

La solubilidad del sulfato de bario se incrementa también cuando se agregan iones acetato a una suspensión acuosa de sulfato de bario, ya que los iones acetato tienden a formar un complejo soluble con los iones bario, como se muestra en la reacción

$$Ba^{2+} + OAc^- \rightleftharpoons BaOAc^+ \quad (11.4)$$

De nuevo, el efecto del ion común ocasiona un desplazamiento hacia la derecha de este equilibrio y del equilibrio de la solubilidad, lo que aumenta la solubilidad.

Si se quiere calcular la solubilidad del sulfato de bario en un sistema que contiene iones hidronio e iones acetato, se debe tomar en cuenta no sólo el equilibrio de la solubilidad, sino también los otros tres equilibrios. Sin embargo, es mucho más difícil calcular la solubilidad empleando cuatro expresiones de constantes de equilibrio, que mediante el procedimiento sencillo descrito en los Ejemplos 9.3, 9.5 y 9.6. Para resolver este tipo de problema, resulta útil emplear el enfoque sistemático descrito en la Sección 11A. Usaremos entonces este método para ilustrar el efecto del pH y de la formación de complejos en la solubilidad de precipitados analíticos típicos. En capítulos posteriores se utiliza este mismo método sistemático para la resolución de problemas de equilibrios múltiples de varios tipos.

11A MÉTODO SISTEMÁTICO PARA RESOLVER PROBLEMAS DE EQUILIBRIOS MÚLTIPLES

La solución de un problema de equilibrios múltiples requiere elaborar tantas ecuaciones independientes como especies haya en el sistema que se estudia. Por ejemplo, si se quiere calcular la solubilidad del sulfato de bario en una disolución ácida, es necesario calcular la concentración de todas las especies presentes en la disolución. En este caso hay cinco especies: $[Ba^{2+}]$, $[SO_4^{2-}]$, $[HSO_4^-]$, $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$. Para calcular de manera rigurosa la solubilidad del sulfato de bario en esta disolución, es necesario elaborar cinco ecuaciones algebraicas independientes que se puedan resolver de manera simultánea para obtener las cinco concentraciones.

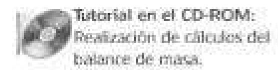
Para resolver problemas de equilibrios múltiples se emplean tres tipos de ecuaciones algebraicas: (1) expresiones de constantes de equilibrio, (2) ecuaciones de *balance de masa* y (3) una única ecuación de *balance de carga*. En la Sección 4B se mostró cómo se escriben las expresiones de constantes de equilibrio; en esta sección se estudiará el desarrollo de los otros dos tipos de ecuaciones.

▶ Aunque la expresión «ecuación del balance de masa» se utiliza mucho, es en cierta forma incorrecta ya que dichas ecuaciones se basan en realidad en el balance de las *concentraciones* y no en el de las *masas*. Sin embargo, como todas las especies se encuentran en el mismo volumen de disolvente, igualar las masas con las concentraciones no genera ningún problema.

11A.1. Ecuaciones del balance de masa

Las **ecuaciones del balance de masa** relacionan las concentraciones de *equilibrio* de las distintas especies de una disolución entre sí y con las concentraciones *analíticas* de los diferentes solutos. Estas ecuaciones se pueden establecer a partir de la información sobre cómo se preparó la disolución y del conocimiento de los tipos de equilibrio que se establecen en la disolución.

EJEMPLO 11.1



Tutorial en el CD-ROM: Realización de cálculos del balance de masa.

Escriba las expresiones del balance de masa para una disolución de HCl 0.0100 M que está en equilibrio con un exceso de $BaSO_4$ sólido.

Como se muestra en las Ecuaciones 11.1, 11.2 y 11.3, en esta disolución están presentes tres equilibrios. Es decir,

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$SO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2O$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Como la única fuente para las dos especies sulfato es el $BaSO_4$ disuelto, la concentración del ion bario debe ser igual a la concentración total de las especies que contienen sulfato, y se puede escribir una ecuación de balance de masa que exprese esta igualdad. Así,

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$$

En esta disolución los iones hidronio pueden estar como iones H_3O^+ libres o combinados con SO_4^{2-} para formar HSO_4^-, de acuerdo con la segunda reacción mostrada anteriormente. Los iones hidronio provienen de dos fuentes: HCl y la disociación del agua. Por tanto,

$$[H_3O^+] + [HSO_4^-] = c_{HCl} + [OH^-] = 0.0100 + [OH^-]$$

Como la única fuente de hidróxido es la disociación del agua, $[OH^-]$ es igual a la concentración del ion hidronio que proviene de la disociación del agua.

◀ Para sales ligeramente solubles con una estequiometria 1:1, la concentración de equilibrio del catión es igual a la concentración de equilibrio del anión. Esta igualdad representa la expresión del balance de masa. Para aniones que pueden protonarse, la concentración de equilibrio del catión es igual a la suma de las concentraciones de las diferentes formas del anión.

EJEMPLO 11.2

Escriba las expresiones de balance de masa para el sistema que resulta de saturar una disolución de NH_3 0.010 M con AgBr.

Las expresiones para los equilibrios en la disolución son

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$$

$$Ag^+ + NH_3 \rightarrow AgNH_3^+$$

$$Ag(NH_3)^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Debido a que el AgBr es la única fuente de Br^-, Ag^+, $Ag(NH_3)^+$ y $Ag(NH_3)_2^+$ y teniendo en cuenta que los iones plata y bromuro están presentes en proporción 1:1 en este compuesto, se deduce que la ecuación del balance de masa es

$$[Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Br^-]$$

donde los términos entre corchetes son las concentraciones molares de las especies. Asimismo, se sabe que la única fuente de especies que contienen amoniaco es la disolución de NH_3 0.010 M. Por tanto,

$$c_{NH_3} = [NH_3] + [NH_4^+] + [Ag(NH_3)^+] + 2\,[Ag(NH_3)_2^+] = 0.010$$

En los dos últimos equilibrios se puede ver que se forma un ion hidróxido por cada ion NH_4^+ y por cada ion hidronio. Por tanto,

$$[OH^-] = [NH_4^+] + [H_3O^+]$$

◀ Para sales ligeramente solubles con una estequiometría que no sea 1:1, la expresión del balance de masa se obtiene al multiplicar la concentración de uno de los iones por la relación estequiométrica. Por ejemplo, en una disolución saturada con PbI_2, la concentración del ion yoduro es el doble de la concentración del ion Pb^{2+}. Es decir,

$$[I^-] = 2[Pb^{2+}]$$

11A.2. Ecuación del balance de carga

Aunque puedan contener millones de iones con carga, las disoluciones de electrolitos son eléctricamente neutras. Esto es debido a que en una disolución electrolítica la *concentración molar de carga positiva* siempre es igual a la *concentración molar de carga negativa*. Es decir, para cualquier disolución que contenga electrolitos, se puede escribir

Tutorial en el CD-ROM: Realización de cálculos del balance de carga.

núm. de moles/L de carga positiva = núm. de moles/L de carga negativa

Esta ecuación representa la condición del balance de carga y se la denomina ecuación del balance de carga. Para que se pueda aplicar en los cálculos de equilibrio, la igualdad debe estar expresada según las concentraciones molares de las especies con carga en la disolución.

¿Con cuánta carga contribuye 1 mol de Na^+ a una disolución? O bien, ¿con cuánto contribuye 1 mol de Mg^{2+} o 1 mol de PO_4^{3-}? La concentración de carga con la que contribuye un ion a una disolución es igual a la concentración molar del ion multiplicada por su carga. Así, la concentración molar de carga positiva en una disolución debida a la presencia de iones sodio es la concentración molar del ion sodio. Es decir,

► Recuerde siempre que una ecuación de balance de carga se basa en la igualdad de las *concentraciones molares de carga* y que para obtener la concentración de carga de un ion, se debe multiplicar la concentración molar del ion por su carga.

$$\frac{\text{moles de carga positiva}}{\text{L}} = \frac{1 \text{ mol de carga positiva}}{\cancel{\text{mol Na}^+}} \times \frac{\cancel{\text{mol Na}^+}}{\text{L}}$$
$$= 1 \times [Na^+]$$

La concentración de carga positiva debida a los iones magnesio es

$$\frac{\text{moles de carga positiva}}{\text{L}} = \frac{2 \text{ moles de carga positiva}}{\cancel{\text{mol Mg}^{2+}}} \times \frac{\cancel{\text{mol Mg}^{2+}}}{\text{L}}$$
$$= 2 \times [Mg^{2+}]$$

ya que cada mol de iones magnesio contribuye con 2 moles de carga positiva a la disolución. De manera similar, para el ion fosfato se puede escribir

► En algunos sistemas no se puede escribir una ecuación útil de balance de carga, bien porque la información que se tenga sea insuficiente o porque la ecuación de balance de carga sea idéntica a una de las ecuaciones de balance de masa.

$$\frac{\text{moles de carga negativa}}{\text{L}} = \frac{3 \text{ moles de carga negativa}}{\cancel{\text{mol PO}_4^{3-}}} \times \frac{\cancel{\text{mol PO}_4^{3-}}}{\text{L}}$$
$$= 3 \times [PO_4^{3-}]$$

Ahora considere cómo se podría escribir una ecuación de balance de carga para una disolución 0.100 M de cloruro de sodio. En esta disolución, las cargas positivas provienen del Na^+ y del H_3O^+ (de la disociación del agua). Las cargas negativas provienen del Cl^- y del OH^-. Las molaridades de las cargas positiva y negativa son

$$\text{mol/L de carga positiva} = [Na^+] + [H_3O^+] = 0.100 + 1 \times 10^{-7}$$
$$\text{mol/L de carga negativa} = [Cl^-] + [OH^-] = 0.100 + 1 \times 10^{-7}$$

La ecuación del balance de cargas se escribe igualando las concentraciones de las cargas positiva y negativa. Es decir,

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] = 0.100 + 1 \times 10^{-7}$$

Ahora considere una disolución de cloruro de magnesio que tiene una concentración analítica 0.100 M. En este caso, las molaridades de las cargas positiva y negativa están dadas por

$$\text{mol/L de carga positiva} = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] = 2 \times 0.100 + 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{mol/L de carga negativa} = [Cl^-] + [OH^-] = 2 \times 0.100 + 1 \times 10^{-7}$$

En la primera ecuación, la concentración molar del ion magnesio se multiplica por dos (2×0.100) ya que 1 mol de este ion contribuye con 2 moles de carga positiva a la disolución. En la segunda ecuación, la concentración molar del ion cloruro es el doble de la concentración del cloruro de magnesio, 2×0.100. Para obtener la ecuación del balance de carga, se debe igualar la concentración de carga positiva con la concentración de carga negativa para obtener

$$2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] = 0.200 + 1 \times 10^{-7}$$

Para una disolución neutra, los valores de $[H3O^+]$ y $[OH^-]$ son iguales y muy pequeños, así que la ecuación del balance de carga se simplifica a

$$2[Mg^{2+}] \approx [Cl^-] = 0.200\ M$$



Figura 11.1. Método sistemático para resolver problemas de equilibrios múltiples.

EJEMPLO 11.3

Escriba una ecuación del balance de carga para el sistema del Ejemplo 11.2.

$$[Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] + [H_3O^+] + [NH_4^+] = [OH^-] + [Br^-]$$

EJEMPLO 11.4

Escriba una ecuación del balance de carga para una disolución que contiene NaCl, $Ba(ClO_4)_2$ y $Al_2(SO_4)_3$.

$$[Na^+] + [H_3O^+] + 2[Ba^{2+}] + 3[Al^{3+}] =$$
$$[ClO_4^-] + [NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [OH^-]$$

11A.3. Pasos para resolver problemas en los que intervienen varios equilibrios

Paso 1. Escriba una conjunto de reacciones químicas ajustadas para todos los equilibrios pertinentes.

Paso 2. Exprese la cantidad buscada en términos de concentraciones de equilibrio.

Paso 3. Escriba las expresiones de constantes de equilibrio para los equilibrios escritos en el paso 1 y encuentre los valores numéricos de las constantes en tablas de constantes de equilibrio.

Paso 4. Escriba las expresiones de balance de masa para el sistema.

Paso 5. De ser posible, escriba una expresión de balance de carga para el sistema.

Paso 6. Cuente el número de concentraciones desconocidas en las ecuaciones de los Pasos 3, 4 y 5 y compare este número con el de ecuaciones independientes. El Paso 6 es fundamental porque indica si es posible hallar una solución exacta para el problema. Si el número de incógnitas es idéntico al número de ecuaciones, el problema se reduce a uno puramente *algebraico*. Es decir, las respuestas se pueden obtener con la suficiente perseverancia. Por otro lado, si aun después de hacer las aproximaciones no hay suficientes ecuaciones, se debe abandonar el problema.

Si ya se tiene el número suficiente de ecuaciones, prosiga con el paso 7a o 7b.

▶ No comience el cálculo algebraico de un equilibrio hasta que esté absolutamente seguro de que tiene suficientes ecuaciones independientes que permitan resolver el problema.

Paso 7a. Haga las aproximaciones adecuadas para reducir el número de concentraciones en equilibrio desconocidas y el número de ecuaciones necesarias para proporcionar una respuesta, como la definida en el paso 2. Continúe con los pasos 8 y 9.

Paso 7b. Resuelva las ecuaciones simultáneas para las concentraciones requeridas, según el Paso 2, por medio de un programa de computador.

Paso 8. Resuelva de forma manual las ecuaciones algebraicas simplificadas para obtener concentraciones provisionales de las especies en disolución.

Paso 9. Verifique la validez de las aproximaciones.

En la Figura 11.1 se muestran estos pasos.

11A.4. Empleo de aproximaciones para resolver cálculos de equilibrio

Al completar el Paso 6 del enfoque sistemático, se tiene el problema *matemático* de resolución de varias ecuaciones simultáneas no lineales. Este trabajo resultará inmenso y tedioso a menos que se cuente con un programa adecuado de computador o se encuentren aproximaciones que reduzcan el número de incógnitas y ecuaciones. En términos generales, en esta sección se estudia cómo las ecuaciones que describen las relaciones de equilibrio se pueden simplificar mediante aproximaciones adecuadas.

▶ Sólo pueden hacerse aproximaciones en las ecuaciones de balance de carga y de balance de masa, nunca en las expresiones de constantes de equilibrio.

Recuerde que *sólo* se puede simplificar las ecuaciones de balance de masa y balance de carga porque sólo en estas ecuaciones los términos de concentración aparecen como sumas o restas y no como productos o cocientes. Siempre es posible suponer que uno (o más) de los términos de una suma o resta es muy pequeño en comparación con los demás y que se puede pasar por alto sin alterar sustancialmente la igualdad. En las expresiones de constantes de equilibrio, la suposición de que un término de concentración sea cero hace que la expresión pierda el sentido.

La suposición de que en una ecuación de balance de masa o de balance de carga un término sea suficientemente pequeño y se pueda dejar de lado se basa, por lo general, en el conocimiento de la química del sistema. Por ejemplo, en una disolución que contiene una concentración razonable de un ácido, la concentración de hidróxido suele ser insignificante con respecto a las otras especies de la disolución y, normalmente, se deja de lado el término para la concentración de hidróxido en la expresión de balance de masa o carga sin introducir un error significativo en el cálculo.

▶ Nunca tema hacer una suposición al intentar resolver un problema de equilibrio. Si la suposición no es válida, lo sabrá tan pronto como obtenga una respuesta aproximada.

Muchos estudiantes encuentran problemático el Paso 7 porque temen que sus suposiciones no sean válidas y produzcan errores graves al calcular los resultados. *Estos temores son infundados.* Es muy común que científicos experimentados se sorprendan tanto como los principiantes al hacer una aproximación que simplifica un cálculo de equilibrio. No obstante, hacen las aproximaciones sin temor porque saben que el efecto de una suposición no válida será obvio al momento de completar el cálculo (véase el Ejemplo 11.6). Es una buena idea ensayar desde el principio su-

posiciones dudosas en la resolución de un problema. Si la suposición conduce a un error intolerable (lo cual es fácil de constatar), se realiza de nuevo el cálculo sin la aproximación incorrecta para llegar a una respuesta tentativa. Por lo general es más eficaz ensayar una suposición dudosa al principio que hacer un cálculo laborioso y lento sin la suposición.

11A.5. Empleo de programas informáticos para resolver problemas de equilibrios múltiples

Hasta el momento, se ha aprendido que si se conocen los equilibrios químicos que intervienen en un sistema, es posible escribir un sistema de ecuaciones que permita determinar las concentraciones de las especies en el sistema. Aunque el método sistemático proporciona los medios para resolver problemas de equilibrio de gran complejidad, algunas veces resulta lento y tedioso, en particular cuando se debe resolver un sistema con varios conjuntos de condiciones experimentales. Por ejemplo, si se quiere encontrar la solubilidad del cloruro de plata en función de la concentración de cloruro agregado, el sistema de cinco ecuaciones y cinco incógnitas se debe resolver repetidas veces para cada concentración de cloruro diferente (véase el Ejemplo 9.11).

Existen varias aplicaciones informáticas muy poderosas para resolver ecuaciones. Entre ellas se incluyen Mathcad, Mathematica, MATLAB, TK Solver y Excel. Una vez planteado un sistema de ecuaciones, éste se puede resolver reiteradamente para muchos conjuntos de condiciones. Más aún, la exactitud de las soluciones para las ecuaciones se puede controlar mediante la elección adecuada de las tolerancias en los programas. Las capacidad de resolución de ecuaciones de estas aplicaciones informáticas junto con sus posibilidades gráficas le permiten resolver sistemas complejos de ecuaciones y presentar los resultados en una gráfica. De esta forma, se pueden explorar muchos tipos de sistemas de manera rápida y eficaz y desarrollar la intuición química basándose en los resultados. Aquí es pertinente hacer una advertencia. Casi todos los programas de resolución de ecuaciones requieren una estimación inicial de las soluciones para poder resolver los sistemas de ecuaciones. A la hora de proporcionar estas estimaciones, se debe pensar un poco «químicamente» antes de empezar a resolver las ecuaciones y se debe verificar que las soluciones tengan sentido desde un punto de vista químico.

◄ Existen varios paquetes informáticos para resolver múltiples ecuaciones no lineales simultáneas de manera rigurosa. Tres de estos programas son Mathcad, Mathematica y Excel.

Los computadores no saben de química, pero determinan fielmente las soluciones para las ecuaciones escritas a partir de las estimaciones iniciales que se les proporcione. Algunas veces, las aplicaciones informáticas pueden detectar errores en las ecuaciones escritas basándose en ciertas restricciones matemáticas, pero no encontrarán errores de química. Si un programa no encuentra una solución para un conjunto de ecuaciones, es probable que se deba a que las estimaciones iniciales sean erróneas. Siempre debe mostrarse escéptico con los resultados del computador y respetuoso con las limitaciones del programa informático. Cuando se emplean con conocimiento, las aplicaciones informáticas puede ser de gran ayuda en el estudio de los equilibrios químicos. En el Capítulo 6 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* se pueden encontrar ejemplos del empleo de Excel para resolver sistemas de ecuaciones como los de este capítulo.

11B CÁLCULO DE SOLUBILIDADES POR EL MÉTODO SISTEMÁTICO

En las secciones siguientes se ilustrará el empleo del método sistemático con ejemplos sobre la solubilidad de precipitados en distintas condiciones. En capítulos posteriores se aplicará este método a otros tipos de equilibrios.

11B.1. Solubilidad de hidróxidos metálicos

En los Ejemplos 11.5 y 11.6 se incluyen cálculos de solubilidades de dos hidróxidos metálicos. Estos ejemplos ilustran cómo hacer aproximaciones y verificar su validez.

EJEMPLO 11.5

Calcule la solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ en agua.

Paso 1. Escriba las reacciones de los equilibrios pertinentes Es necesario considerar dos equilibrios:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Paso 2. Defina la incógnita Como se forma 1 mol de Mg^{2+} por cada mol de $Mg(OH)_2$ disuelto,

$$\text{solubilidad } Mg(OH)_2 = [Mg^{2+}]$$

Paso 3. Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 7.1 \times 10^{-12} \qquad (11.5)$$

$$[H_3O^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \qquad (11.6)$$

Paso 4. Escriba las expresiones del balance de masa Como se muestra en los dos equilibrios, hay dos fuentes de iones hidróxido: $Mg(OH)_2$ y H_2O. La concentración del ion hidróxido que proviene de la disociación de $Mg(OH)_2$ es el doble que la del ion magnesio, y la que proviene de la disociación del agua es igual a la concentración del ion hidronio. Por tanto,

$$[OH^-] = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] \qquad (11.7)$$

▶ La Ecuación 11.7 se obtiene con el siguiente razonamiento: si $[OH^-]_{H_2O}$ y $[OH^-]_{Mg(OH)_2}$ son las concentraciones de OH^- producido a partir de H_2O y $Mg(OH)_2$, respectivamente, entonces

$$[OH^-]_{H_2O} = [H_3O^+]$$

$$[OH^-]_{Mg(OH)_2} = 2[Mg^{2+}]$$

$$[OH^-]_{tot} = [OH^-]_{H_2O} + [OH^-]_{Mg(OH)_2} = [H_3O^+] + 2[Mg^{2+}]$$

Paso 5. Escriba la expresión del balance de carga

$$[OH^-] = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+]$$

Observe que esta ecuación es idéntica a la Ecuación 11.7. Con frecuencia las ecuaciones del balance de masa y del balance de carga son las mismas.

Paso 6. Cuente el número de ecuaciones independientes e incógnitas Se han planteado tres ecuaciones algebraicas independientes (Ecuaciones 11.5, 11.6 y 11.7) y se tienen tres incógnitas ($[Mg^{2+}]$, $[OH^-]$ y $[H_3O^+]$). Por tanto, el problema se puede resolver de manera rigurosa.

Paso 7. Realice las aproximaciones Sólo se pueden hacer aproximaciones en la Ecuación 11.7. Puesto que la constante del producto de solubili-

dad para el $Mg(OH)_2$ es relativamente grande, la disolución será ligeramente básica. Por consiguiente, es razonable suponer que $[H_3O^+] << [OH^-]$. Entonces, la Ecuación 11.7 se simplifica a

$$2[Mg^{2+}] \approx [OH^-] \qquad (11.8)$$

Paso 8. Resuelva las ecuaciones Al sustituir la Ecuación 11.8 en la Ecuación 11.5, se obtiene

$$[Mg^{2+}](2[Mg^{2+}])^2 = 7.1 \times 10^{-12}$$

$$[Mg^{2+}]^3 = \frac{7.1 \times 10^{-12}}{4} = 1.78 \times 10^{-12}$$

$$[Mg^{2+}] = \text{solubilidad} = (1.78 \times 10^{-12})^{1/3} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ o } 1.2 \times 10^{-4}\text{ M}$$

Paso 9. Verifique las suposiciones Al sustituir en la Ecuación 11.8, se obtiene

$$[OH^-] = 2 \times 1.21 \times 10^{-4} = 2.42 \times 10^{-4}\text{ M}$$

y, de la Ecuación 11.6,

$$[H_3O^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{2.42 \times 10^{-4}} = 4.1 \times 10^{-11}\text{ M}$$

Por tanto, la suposición de que $[H_3O^+] << [OH^-]$ es válida.

EJEMPLO 11.6

Calcule la solubilidad del $Fe(OH)_3$ en agua. De acuerdo con el método sistemático utilizado en el Ejemplo 11.5, se escribe

Paso 1. Escriba las reacciones de los equilibrios

$$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Paso 2. Defina la incógnita

$$\text{solubilidad} = [Fe^{3+}]$$

Paso 3. Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}$$

(continúa)

Pasos 4 y 5. Escriba las ecuaciones del balance de masa y del balance de carga Como en el Ejemplo 11.5, las ecuaciones de balance de masa y balance de carga son idénticas. Es decir,

$$[OH^-] = 3[Fe^{3+}] + [H_3O^+]$$

Paso 6. Cuente el número de ecuaciones independientes e incógnitas Se observa que las ecuaciones son suficientes para calcular las tres incógnitas.

Paso 7. Realice las aproximaciones Como en el Ejemplo 11.5, se supone que $[H_3O^+]$ es muy pequeña, por lo que $[H_3O^+] << 3[Fe^{3+}]$, y

$$3[Fe^{3+}] \approx [OH^-]$$

Paso 8. Resuelva las ecuaciones Al sustituir $[OH^-] = 3[Fe^{3+}]$ en la expresión del producto de solubilidad se obtiene

$$[Fe^{3+}](3[Fe^{3+}])^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[Fe^{3+}] = \left(\frac{2 \times 10^{-39}}{27}\right)^{1/4} = 9 \times 10^{-11}$$

$$\text{solubilidad} = [Fe^{3+}] = 9 \times 10^{-11}\ M$$

Paso 9. Verifique la suposición Con la suposición realizada en el Paso 7, se puede calcular un valor provisional para $[OH^-]$. Es decir,

$$[OH^-] \approx 3[Fe^{3+}] = 3 \times 9 \times 10^{-11} = 3 \times 10^{-10}\ M$$

Entonces se utiliza el valor de $[OH^-]$ para calcular un valor *provisional* de $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{3 \times 10^{-10}} = 3 \times 10^{-5}\ M$$

Pero 3×10^{-5} no es mucho menor que el triple del valor provisional de $[Fe^{3+}]$. Esta discrepancia significa que la suposición no es válida y los valores provisionales para $[Fe^{3+}]$, $[OH^-]$ y $[H_3O^+]$ tienen un error significativo. Por tanto, regrese al Paso 7 y suponga que

$$3[Fe^{3+}] << [H_3O^+]$$

Ahora la expresión del balance de masa se transforma en

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

Al sustituir esta igualdad en la expresión de K_w, se obtiene

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1.00 \times 10^{-7}\ M$$

Sustituyendo este número en la expresión del producto de solubilidad desarrollado en el Paso 3, se obtiene

$$[Fe^{3+}] = \frac{2 \times 10^{-39}}{(1.00 \times 10^{-7})^3} = 2 \times 10^{-18}\ M$$

En este caso, se supone que $3[Fe^{3+}] << [OH^-]$ o $3 \times 2 \times 10^{-18} << 10^{-7}$. Esta suposición es válida, por lo que se puede escribir

$$\text{solubilidad} = 2 \times 10^{-18}\ M$$

Observe el error tan grande que se introdujo con la suposición inválida.

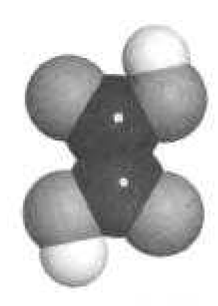
11B.2. Efecto del pH en la solubilidad

La solubilidad de los precipitados que contienen un anión con propiedades básicas, un catión con propiedades ácidas, o ambos, depende del pH.

◀ Los precipitados que contienen un anión que es la base conjugada de un ácido débil son más solubles a valores bajos de pH que a valores altos.

Cálculos de solubilidad cuando el pH es constante

Por lo general, las precipitaciones analíticas se llevan a cabo en disoluciones tamponadas, en las que se fija el pH a un valor preestablecido. En el ejemplo siguiente se muestra un cálculo de la solubilidad en estas condiciones.



Estructura molecular del ácido oxálico. El ácido oxálico se encuentra en la naturaleza en muchas plantas como sal de potasio o de calcio; el moho produce el ácido oxálico como sal de calcio. La sal de sodio se utiliza como patrón primario en valoraciones redox (véase el Capítulo 20). El ácido oxálico se emplea como agente de limpieza en la industria de los colorantes en una gran variedad de aplicaciones, como la limpieza y restauración de superficies de madera, en la industria de la cerámica, en metalurgia, en la industria del papel y en fotografía. Si se ingiere es muy venenoso y puede causar una grave gastroenteritis o daño renal. Se puede preparar haciendo pasar monóxido de carbono sobre hidróxido de sodio concentrado.

EJEMPLO 11.7

Calcule la solubilidad molar del oxalato de calcio en una disolución tamponada a pH constante e igual a 4.00.

Paso 1. Escriba los equilibrios pertinentes

$$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \qquad (11.9)$$

El ion oxalato reacciona con el agua para formar $HC_2O_4^-$ y $H_2C_2O_4$. Por consiguiente, hay otros tres equilibrios presentes en esta disolución:

$$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_2O_4^- \qquad (11.10)$$

$$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2O_4^{2-} \qquad (11.11)$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Paso 2. Defina las incógnitas El oxalato de calcio es un electrolito fuerte, por lo que su concentración molar analítica es igual a la concentración del ion calcio en el equilibrio. Es decir,

$$\text{solubilidad} = [Ca^{2+}] \qquad (11.12)$$

(continúa)

Paso 3. Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio

$$[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = Kps = 1.7 \times 10^{-9} \tag{11.13}$$

$$\frac{[H_3O^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = K_1 = 5.60 \times 10^{-2} \tag{11.14}$$

$$\frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = K_2 = 5.42 \times 10^{-5} \tag{11.15}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

Paso 4. Expresiones de balance de masa Debido a que el CaC_2O_4 es la única fuente de Ca^{2+} y de las tres especies de oxalato,

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = \text{solubilidad} \tag{11.16}$$

Además, el problema establece que el pH es 4.00. Por tanto,

$$[H_3O^+] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ y } [OH^-] = K_w/[H_3O^+] = 1.00 \times 10^{-10}$$

Un **tampón** mantiene el pH de una disolución casi constante (véase el Capítulo 9).

Paso 5. Escriba la expresión de balance de carga Para mantener el pH en 4.00 se necesita un tampón. El tampón consiste en un ácido débil HA y su base conjugada A^-. Sin embargo, no se ha especificado la naturaleza y concentración de las tres especies, de modo que la información es insuficiente para plantear la ecuación de balance de carga.

Paso 6. Cuente el número de ecuaciones independientes e incógnitas Se tienen cuatro incógnitas ($[Ca^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$, $[HC_2O_4^-]$ y $[H_2C_2O_4]$), así como cuatro relaciones algebraicas independientes (Ecuaciones 11.13, 11.14, 11.15 y 11.16). Por tanto, se puede obtener una disolución exacta y el problema se reduce a un problema algebraico.

Paso 7a. Realice las aproximaciones En este caso no es necesario hacer aproximaciones, ya que se obtiene una solución exacta fácilmente.

Paso 8. Resuelva las ecuaciones Una manera práctica de resolver el problema consiste en sustituir las Ecuaciones 11.14 y 11.15 en la ecuación 11.16, de tal forma que se obtenga una relación entre $[Ca^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$ y $[H_3O^+]$. Así, al ordenar la Ecuación 11.15 se obtiene

$$[HC_2O_4^-] = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{K_2}$$

Al sustituir los valores numéricos de $[H_3O^+]$ y K_2 se obtiene

$$[HC_2O_4^-] = \frac{1.00 \times 10^{-4}[C_2O_4^{2-}]}{5.42 \times 10^{-5}} = 1.85\,[C_2O_4^{2-}]$$

Sustituyendo esta relación en la Ecuación 11.14 y reordenando, se obtiene

$$[H_2C_2O_4] = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}] \times 1.85}{K_1}$$

Al sustituir los valores numéricos de $[H_3O^+]$ y K_1 se obtiene

$$[H_2C_2O_4] = \frac{1.85 \times 10^{-4}[C_2O_4^{2-}]}{5.60 \times 10^{-2}} = 3.30 \times 10^{-3}[C_2O_4^{2-}]$$

La sustitución de estas expresiones para $[HC_2O_4^-]$ y $[H_2C_2O_4]$ en la Ecuación 11.16 da

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + 1.85\,[C_2O_4^{2-}] + 3.30 \times 10^{-3}[C_2O_4^{2-}]$$
$$= 2.85\,[C_2O_4^{2-}]$$

o bien

$$[C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}]/2.85$$

Al sustituir en la Ecuación 11.13 se obtiene

$$\frac{[Ca^{2+}][Ca^{2+}]}{2.85} = 1.7 \times 10^{-9}$$

$$[Ca^{2+}] = \text{solubilidad} = \sqrt{2.85 \times 1.7 \times 10^{-9}} = 7.0 \times 10^{-5}\ M$$

Cálculos de solubilidad cuando el pH es variable

El cálculo de la solubilidad de un precipitado como el oxalato de calcio en una disolución cuyo valor de pH no es fijo y se desconoce es bastante más complicado que en el ejemplo descrito anteriormente. Así, para determinar la solubilidad de CaC_2O_4 en agua pura, se debe tener en cuenta el cambio en OH^- y H_3O^+ que acompaña al proceso de disolución. En este caso es necesario considerar cuatro equilibrios:

$$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$
$$C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_2^- + OH^-$$
$$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + OH^-$$
$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

A diferencia del Ejemplo 11.7, la concentración del ion hidróxido ahora es una incógnita y, por consiguiente, se debe plantear una ecuación algebraica adicional para calcular la solubilidad del oxalato de calcio.

No es difícil plantear las seis ecuaciones algebraicas necesarias para calcular la solubilidad del CaC_2O_4 (véase el Recuadro 11.1). Sin embargo, resolver manualmente las seis ecuaciones algebraicas es lento y tedioso.

RECUADRO 11.1

Expresiones algebraicas necesarias para calcular la solubilidad del CaC_2O_4 en agua

Aquí, como en el Ejemplo 11.7, la solubilidad es igual a la concentración del catión, $[Ca^{2+}]$.

$$\text{solubilidad} = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

Sin embargo, en este caso se debe tomar en cuenta un equilibrio más, la disociación del agua. Así, las expresiones de las constantes de equilibrio para los cuatro equilibrios son:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 1.7 \times 10^{-9} \quad (11.17)$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 5.42 \times 10^{-5} \quad (11.18)$$

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5.60 \times 10^{-2} \quad (11.19)$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad (11.20)$$

La ecuación del balance de masa es

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] \quad (11.21)$$

La ecuación del balance de carga es

$$2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] = 2[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [OH^-] \quad (11.22)$$

Ahora se tienen seis incógnitas, ($[Ca^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$, $[HC_2O_4^-]$, $[H_2C_2O_4]$, $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$) y seis ecuaciones (de la 11.17 a la 11.22). Por tanto, en principio, la solución del problema es exacta.

11B.3. Efecto de solutos no disociados en los cálculos de precipitación

Hasta el momento se han tomado en cuenta sólo solutos que se disocian por completo en medios acuosos. Sin embargo, hay algunas sustancias inorgánicas, como el sulfato de calcio y los haluros de plata, que actúan como electrolitos débiles y se disocian parcialmente en agua. Por ejemplo, una disolución saturada de cloruro de plata contiene cantidades importantes de moléculas de cloruro de plata sin disociar, así como iones plata y cloruro. En este caso son necesarios dos equilibrios para describir el sistema:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(ac) \quad (11.23)$$

$$AgCl(ac) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \quad (11.24)$$

La constante de equilibrio para la primera reacción tiene la forma

$$\frac{[AgCl(ac)]}{[AgCl(s)]} = K$$

donde el numerador es la concentración de las especies no disociadas en la disolución y el denominador es la concentración de cloruro de plata en la fase sólida. Sin embargo, el último término es constante (página 242), por lo que la ecuación se puede escribir

$$[AgCl(ac)] = K[AgCl(s)] = K_s = 3.6 \times 10^{-7} \quad (11.25)$$

donde K_s es la constante para el equilibrio de la Reacción 11.23. A partir de esta ecuación resulta evidente que, a una temperatura determinada, la concentración del cloruro de plata sin disociar es constante e *independiente* de las concentraciones de los iones plata y cloruro.

La constante de equilibrio K_d para la reacción de disociación (Ecuación 11.24) es

$$\frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl(ac)]} = K_d = 5.0 \times 10^{-4} \quad (11.26)$$

El producto de estas dos constantes es igual al producto de solubilidad:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_d K_s = K_{ps}$$

Como se muestra en el Ejemplo 11.8, tanto la reacción 11.23 como la 11.24 contribuyen a la solubilidad del cloruro de plata en agua.

EJEMPLO 11.8

Calcule la solubilidad de AgCl en agua destilada.

$$\text{Solubilidad} = S = [AgCl(ac)] + [Ag^+]$$

$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{ps} = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5}$$

Al sustituir este valor y K_s en la Ecuación 11.25, se obtiene

$$S = 1.35 \times 10^{-5} + 3.6 \times 10^{-7} = 1.38 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

11B.4. Solubilidad de precipitados en presencia de agentes complejantes

La solubilidad de un precipitado puede aumentar considerablemente en presencia de reactivos que formen complejos con el anión o el catión del precipitado. Por ejem-

► La solubilidad de un precipitado siempre aumenta en presencia de un agente complejante que reacciona con el catión del precipitado.

plo, los iones fluoruro evitan la precipitación cuantitativa del hidróxido de aluminio aun cuando el producto de solubilidad de este precipitado es muy pequeño (2×10^{-32}). La causa de este aumento en la solubilidad se ejemplifica con

$$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^-$$
$$+$$
$$6F^-$$
$$\updownarrow$$
$$AlF_6^{3-}$$

El complejo de fluoruro es suficientemente estable para permitir que los iones fluoruro compitan con éxito con los iones hidróxido por los iones aluminio.

Muchos precipitados reaccionan con el exceso de reactivo precipitante para formar complejos solubles. En un análisis gravimétrico, esto podría ocasionar el efecto indeseado de reducir la recuperación de analitos si la cantidad de reactivo utilizado es excesiva. Por ejemplo, una forma muy común de determinar plata es la precipitación del ion plata mediante la adición de un exceso de una disolución de cloruro de potasio. El efecto que ejerce el exceso de reactivo es complejo, como puede verse en las siguientes ecuaciones que describen el sistema:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(ac) \tag{11.27}$$

$$AgCl(ac) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \tag{11.28}$$

$$AgCl(s) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^- \tag{11.29}$$

$$AgCl_2^- + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_3^{2-} \tag{11.30}$$

Observe que el Equilibrio 11.28 y, por tanto, el Equilibrio 11.27 se desplazan hacia la izquierda cuando se agrega ion cloruro, mientras que los Equilibrios 11.29 y 11.30 se desplazan a la derecha en las mismas circunstancias. La consecuencia de estos efectos contrarios es que una gráfica de solubilidad del cloruro de plata en función de la concentración del cloruro agregado muestra un mínimo. En el Ejemplo 11.9 se muestra cómo se puede describir este comportamiento en términos cuantitativos.

EJEMPLO 11.9

Obtenga una ecuación que describa el efecto de la concentración analítica de KCl en la solubilidad de AgCl en una disolución acuosa. Calcule la concentración de KCl en la que la solubilidad es mínima.

Paso 1. Equilibrios pertinentes Las Ecuaciones 11.27 a 11.30 describen los equilibrios pertinentes.

Paso 2. Definición de incógnitas La solubilidad molar S de AgCl es igual a la suma de las concentraciones de las especies que contienen plata:

$$\text{solubilidad} = S = [AgCl(ac)] + [Ag^+] + [AgCl_2^-] + [AgCl_3^{2-}] \tag{11.31}$$

Paso 3. Expresiones de las constantes de equilibrio Las constantes de equilibrio que se encuentran en la bibliografía son:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{ps} = 1.82 \times 10^{-10} \qquad (11.32)$$

$$\frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl(ac)]} = K_d = 3.9 \times 10^{-4} \qquad (11.33)$$

$$\frac{[AgCl_2^-]}{[AgCl(ac)][Cl^-]} = K_2 = 2.0 \times 10^{-5} \qquad (11.34)$$

$$\frac{[AgCl_3^{2-}]}{[AgCl_2^-][Cl^-]} = K_3 = 1 \qquad (11.35)$$

Paso 4. Ecuación del balance de masa

$$[Cl^-] = c_{KCl} + [Ag^+] - [AgCl_2^-] - 2[AgCl_3^{2-}] \qquad (11.36)$$

El segundo término de la derecha de esta ecuación proporciona la concentración del ion cloruro debida a la disolución del precipitado, y los dos términos siguientes corresponden a la *disminución* de la concentración de cloruro debida a la formación de los dos complejos de cloro a partir del AgCl.

Paso 5. Ecuación del balance de carga Al igual que en algunos ejemplos anteriores, la ecuación del balance de carga es idéntica a la ecuación del balance de masa.

Paso 6. Número de ecuaciones e incógnitas Se tienen cinco ecuaciones (de la 11.32 a la 11.36) y cinco incógnitas ($[Ag^+]$, $[AgCl(ac)]$, $[AgCl_2^-]$, $[AgCl_3^{2-}]$ y $[Cl^-]$).

Paso 7a. Suposiciones Se supone que, en un intervalo considerable de concentraciones de ion cloruro, la solubilidad del AgCl es tan pequeña que la Ecuación 11.36 se puede simplificar considerablemente al suponer que

$$[Ag^+] - [AgCl_2^-] - 2[AgCl_3^{2-}] << c_{KCl}$$

Aunque no hay certeza de que esta suposición sea válida, es conveniente ensayarla ya que simplifica mucho el problema. Con esta suposición, la Ecuación 11.36 se reduce a

$$[Cl^-] = c_{KCl} \qquad (11.37)$$

Paso 8. Resolución de las ecuaciones Si se multiplican las Ecuaciones 11.34 y 11.35, se obtiene

$$\frac{[AgCl_3^{2-}]}{[Cl^-]^2} = K_2K_3 = 2.0 \times 10^{-5} \times 1 = 2.0 \times 10^{-5} \qquad (11.38)$$

(continúa)

Para calcular $[AgCl(ac)]$, se divide la Ecuación 11.32 entre la Ecuación 11.33 y se reordena:

$$[AgCl(ac)] = \frac{K_{ps}}{K_d} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{3.9 \times 10^{-4}} = 4.7 \times 10^{-7} \qquad (11.39)$$

Observe que la concentración de esta especie es *constante e independiente de la concentración de cloruro.*

Al sustituir las Ecuaciones 11.39, 11.32, 11.33 y 11.38 en la Ecuación 11.31, es posible expresar la solubilidad en términos de la concentración del ion cloruro y de las distintas constantes.

$$S = \frac{K_{ps}}{K_d} + \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} + K_2[Cl^-] + K_2K_3[Cl^-]^2 \qquad (11.40)$$

La sustitución en la Ecuación 11.37 conduce a la relación deseada entre la solubilidad y la concentración analítica del KCl:

$$S = \frac{K_{ps}}{K_d} + \frac{K_{ps}}{c_{KCl}} + K_2c_{KCl} + K_2K_3c_{KCl}^2 \qquad (11.41)$$

Para encontrar un mínimo en S, se iguala a cero la derivada de S con respecto a c_{KCl}:

$$\frac{dS}{dc_{KCl}} = 0 = -\frac{K_{ps}}{c_{KCl}^2} + K_2 + 2\,K_2K_3c_{KCl}$$

$$2\,K_2K_3c_{KCl}^3 + c_{KCl}^2K_2 - K_{ps} = 0$$

Al sustituir los valores numéricos se obtiene

$$(4.0 \times 10^{-5})\,c_{KCl}^3 + (2.0 \times 10^{-5})\,c_{KCl}^2 - 1.82 \times 10^{-10} = 0$$

Siguiendo el procedimiento que se muestra en el Recuadro 6.4, se puede resolver esta ecuación por aproximaciones sucesivas para obtener

$$c_{KCl} = 0.0030 = [Cl^-]$$

Para verificar la suposición anterior, se calculan las concentraciones de las diferentes especies. La sustitución en las Ecuaciones 11.32, 11.34 y 11.36 conduce a

$$[Ag^+] = (1.82 \times 10^{-10})/0.0030 = 6.1 \times 10^{-8}\ M$$

$$[AgCl_2^-] = 2.0 \times 10^{-5} \times 0.0030 = 6.0 \times 10^{-8}\ M$$

$$[AgCl_3^{2-}] = 2.0 \times 10^{-5} \times (0.0030)^2 = 1.8 \times 10^{-10}\ M$$

Por tanto, la suposición de que c_{KCl} es mucho mayor que las concentraciones de los iones del precipitado es razonable. La solubilidad mínima se obtiene al sustituir estas concentraciones y $[AgCl(ac)]$ en la Ecuación 11.31:

$$S = 4.7 \times 10^{-7} + 6.1 \times 10^{-8} + 6.0 \times 10^{-8} + 1.8 \times 10^{-10}$$
$$= 5.9 \times 10^{-7}\ M$$

La curva en línea continua de la Figura 11.2 muestra el efecto de la concentración del ion cloruro en la solubilidad del cloruro de plata; los datos de la curva se obtuvieron al sustituir diferentes concentraciones de cloruro en la Ecuación 11.41. Observe que a concentraciones altas del ion común, la solubilidad es mayor que en agua pura. Las líneas discontinuas representan las concentraciones de equilibrio de las diferentes especies que contienen plata en función de c_{KCl}. Observe que en el mínimo de solubilidad, la especie principal de plata en la disolución es el cloruro de plata sin disociar, $AgCl(ac)$, y representa el 80% del total de plata disuelta. Como ya se ha demostrado, esta concentración no varía.

Desafortunadamente, el número de datos fiables sobre equilibrios de especies no disociadas, como $AgCl(ac)$, y de especies complejas, como $AgCl_2^-$, no es elevado; por consiguiente, los cálculos de solubilidad, se basan necesariamente con frecuencia sólo en los equilibrios del producto de solubilidad. En el Ejemplo 11.9 se muestra que, en ciertas circunstancias, el no tener en cuenta otros equilibrios puede conducir a errores graves.

Resumen de hoja de cálculo En el primer ejercicio del Capítulo 6 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se estudió el empleo de la función Solver de Excel para encontrar las concentraciones de Mg^{2+}, OH^- y H_3O^+ en el sistema $Mg(OH)_2$ del Ejemplo 11.5. La función Solver determina las concentraciones a partir de la expresión del balance de masa, el producto de solubilidad de $Mg(OH)_2$ y el producto iónico del agua. La herramienta Goal Seek de Excel se utiliza para resolver una ecuación cúbica para el mismo sistema. El último ejercicio del Capítulo 6 utiliza la herramienta Solver para encontrar la solubilidad del oxalato de calcio a un pH conocido (véase el Ejemplo 11.7) y desconocido (véase el Recuadro 11.1).

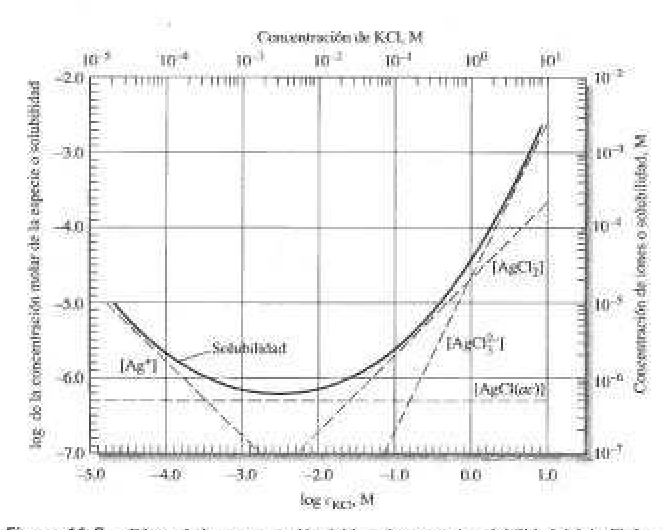


Figura 11.2. Efecto de la concentración del ion cloruro en la solubilidad del AgCl. La curva en línea continua muestra la concentración total de AgCl disuelto. Las líneas discontinuas muestran las concentraciones de las distintas especies que contienen plata.

11C SEPARACIÓN DE IONES MEDIANTE EL CONTROL DE LA CONCENTRACIÓN DEL AGENTE PRECIPITANTE

Existen varios agentes precipitantes que permiten la separación de iones a partir de sus diferencias de solubilidad. Estas separaciones requieren un estricto control de la concentración activa del reactivo a un nivel adecuado y predeterminado. Para ello, la mayoría de las veces se controla el pH de la disolución con tampones adecuados. Esta técnica se aplica a reactivos aniónicos en los que el anión es la base conjugada de un ácido débil. Entre los ejemplos se incluyen el ion sulfuro (base conjugada del hidrógeno sulfuro), el ion hidróxido (base conjugada del agua) y los aniones de varios ácidos orgánicos débiles.

11C.1. Cálculo de la viabilidad de las separaciones

En el siguiente ejemplo se muestra cómo se utilizan los cálculos del producto de solubilidad para determinar la viabilidad de las separaciones basadas en las diferencias de solubilidad.

EJEMPLO 11.10

¿Es posible separar cuantitativamente Fe^{3+} y Mg^{2+} como hidróxidos de una disolución que es 0,10 M en cada catión? De ser posible la separación, ¿qué intervalo de concentraciones de OH^- es permisible? Las constantes del producto de solubilidad de los dos precipitados son

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 7{,}1 \times 10^{-12}$$

La K_{ps} del $Fe(OH)_3$ es mucho más pequeña que la del $Mg(OH)_2$, por lo que parece probable que el primero precipite a una concentración de OH^- más baja. Las preguntas planteadas en este problema se pueden responder calculando (1) la concentración de OH^- requerida para lograr la precipitación cuantitativa de Fe^{3+} y (2) la concentración de OH^- a la que empieza a precipitar el $Mg(OH)_2$. Si (1) es menor que (2), en principio es posible una separación, y el intervalo de concentraciones permisibles de OH^- se define mediante los dos valores.

Para determinar (1) es necesario especificar primero lo que constituye una precipitación cuantitativa de Fe^{3+} en la disolución. En este caso la decisión es arbitraria y depende del propósito de la separación. En este ejemplo y en el siguiente, se considera que una precipitación es cuantitativa cuando se elimina de la disolución todo menos 1 parte en 1000 del ion, es decir, $[Fe^{3+}] << 1 \times 10^{-4}$ M.

Se puede calcular fácilmente la concentración de OH^- en equilibrio con 1×10^{-4} M Fe^{3+} por sustitución directa en la expresión del producto de solubilidad:

$$(1{,}0 \times 10^{-4})[OH^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[OH^-] = [(2 \times 10^{-39})/(1{,}0 \times 10^{-4})]^{1/3} = 3 \times 10^{-12}\ M$$

Así, si se mantiene la concentración de OH^- alrededor de 3×10^{-12} M, la concentración de Fe^{3+} disminuirá a 1×10^{-4} M. Observe que la precipitación cuantitativa de $Fe(OH)_3$ se realiza en un medio claramente ácido.

Para determinar qué concentración máxima de OH^- puede existir en la disolución sin originar la formación de $Mg(OH)_2$, se observa que no puede haber precipitación hasta que el producto $[Mg^{2+}][OH^-]^2$ exceda el producto de solubilidad, 7.1×10^{-12}. Al sustituir 0.1 (la concentración molar de Mg^{2+} en la disolución) en la expresión del producto de solubilidad, se determina la *máxima* concentración de OH^- que se puede tolerar:

$$0.10\,[OH^-]^2 = 7.1 \times 10^{-12}$$

$$[OH^-] = 8.4 \times 10^{-6}\ M$$

Cuando la concentración de OH^- excede este nivel, la disolución estará supersaturada respecto a $Mg(OH)_2$ y podría empezar la precipitación.

A partir de estos cálculos, se concluye que la separación cuantitativa de $Fe(OH)_3$ se logra si la concentración de OH^- es mayor que 3×10^{-12} M y que $Mg(OH)_2$ no precipita hasta que se alcanza una concentración de OH^- de 8.4×10^{-6} M. Por consiguiente, en principio, es posible separar Fe^{3+} de Mg^{2+} si se mantiene la concentración de OH^- entre estos niveles. En la práctica, la concentración de OH^- se mantiene lo más baja posible, con frecuencia alrededor de 10^{-10} M.

11C.2. Separaciones de sulfuros

El ion sulfuro forma precipitados con los cationes de metales pesados cuyos productos de solubilidad varían de 10^{-10} a 10^{-90} o son menores. Además, si se controla el pH de una disolución saturada de sulfuro de hidrógeno, se puede variar la concentración de S^{2-} en un intervalo entre 0.1 M y 10^{-22} M. Estas dos propiedades posibilitan ciertas separaciones de cationes muy útiles. Para ejemplificar el empleo del sulfuro de hidrógeno en la separación de cationes basado en el control del pH, considere la precipitación del catión divalente M^{2+} en una disolución que se mantiene saturada con sulfuro de hidrógeno por burbujeo continuo del gas en la disolución. En esta disolución, los equilibrios pertinentes son:

$$MS(s) \rightleftharpoons M^{2+} + S^{2-} \qquad [M^{2+}][S^{2-}] = K_{ps}$$

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- \qquad \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = K_1 = 9.6 \times 10^{-8}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-} \qquad \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = K_2 = 1.3 \times 10^{-14}$$

También se puede escribir

$$\text{solubilidad} = [M^{2+}]$$

La concentración del sulfuro de hidrógeno en una disolución saturada del gas es aproximadamente 0.1 M. Así, como expresión del balance de masa se podría escribir

$$0.1 = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

Como se conoce la concentración del ion hidronio, se tienen cuatro incógnitas: la concentración del ion metálico y las tres especies de sulfuro.

Se puede simplificar mucho el cálculo suponiendo que $([S^{2-}] + [HS^-]) << [H_2S]$, de modo que

$$[H_2S] \approx 0.10\ M$$

Las dos expresiones de constantes de disociación para el sulfuro de hidrógeno se pueden multiplicar entre sí con el fin de obtener una expresión para la disociación global del sulfuro de hidrógeno para dar ion sulfuro:

$$H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + S^{2-} \qquad \frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = K_1K_2 = 1.2 \times 10^{-21}$$

La constante para esta reacción global es sencillamente el producto de K_1 por K_2.

Al sustituir el valor numérico de $[H_2S]$ en la ecuación, se obtiene

$$\frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{0.10} = 1.2 \times 10^{-21}$$

Al ordenar esta ecuación, se obtiene

$$[S^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2} \qquad (11.42)$$

Así, se observa que la concentración del ion sulfuro de una disolución saturada de sulfuro de hidrógeno varía inversamente con el cuadrado de la concentración del ion

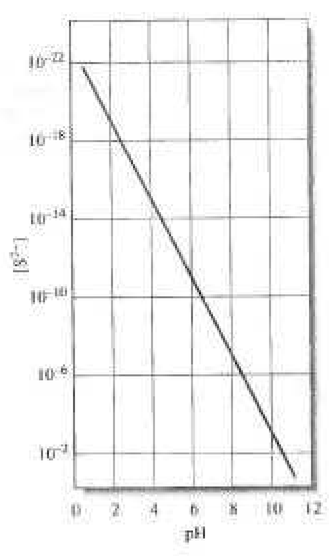


Figura 11.3. Concentración del ion sulfuro en función del pH en una disolución saturada de H_2S.

hidronio. La Figura 11.3, obtenida con esta ecuación, muestra que la concentración del ion sulfuro de una disolución acuosa puede variar en más de 20 órdenes de magnitud al modificar el de pH de 1 a 11.

Al sustituir la Ecuación 11.42 en la expresión del producto de solubilidad, se obtiene

$$\frac{[M^{2+}] \times 1.2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2} = K_{ps}$$

$$[M^{2+}] = \text{solubilidad} = \frac{[H_3O^+]^2 K_{ps}}{1.2 \times 10^{-22}}$$

Así, la solubilidad de un sulfuro metálico divalente aumenta con el cuadrado de la concentración del ion hidronio.



El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro e inflamable que tiene importantes propiedades químicas y toxicológicas. Es el producto final de muchos procesos naturales, entre los que se encuentra, la descomposición de compuestos orgánicos que contienen azufre. Su desagradable olor a huevos podridos permite detectarlo a concentraciones muy bajas (0.02 ppm). Sin embargo, tiene el efecto de saturar el sentido del olfato, por lo que se podrían tolerar dosis mayores y exceder la concentración letal de 100 ppm. Tradicionalmente se empleaban disoluciones acuosas del gas como fuente de ion sulfuro para la precipitación de metales, pero debido a la toxicidad del H_2S, actualmente se utilizan en su lugar otros compuestos que contienen azufre, como la tioacetamida.

EJEMPLO 11.11

El sulfuro de cadmio es menos soluble que el sulfuro de talio(I). Halle las condiciones en las que, en teoría, el Cd^{2+} y el Tl^+ pueden separarse con H_2S cuantitativamente en una disolución en la que la concentración de cada catión es 0.1 M.

Las constantes para los dos equilibrios de solubilidad son:

$$CdS(s) \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-} \qquad [Cd^{2+}][S^{2-}] = 1 \times 10^{-27}$$

$$Tl_2S(s) \rightleftharpoons 2Tl^+ + S^{2-} \qquad [Tl^+]^2[S^{2-}] = 6 \times 10^{-22}$$

Puesto que el CdS precipita a menor $[S^{2-}]$ que el Tl_2S, primero se calcula la concentración de ion sulfuro necesaria para eliminar cuantitativamente el Cd^{2+} de la disolución. Al igual que en el Ejemplo 11.10, se especifica de manera arbitraria que la separación es cuantitativa cuando se elimina todo el Cd^{2+} excepto 1 parte en 1000, es decir, cuando la concentración del catión se reduzca a 1.00×10^{-4} M. Al sustituir este valor en la expresión del producto de solubilidad, se obtiene

$$10^{-4}[S^{2-}] = 1 \times 10^{-27}$$

$$[S^{2-}] = 1 \times 10^{-23}\ M$$

Así, si se mantiene la concentración de sulfuro a este nivel, o superior, se puede suponer que el cadmio se eliminará cuantitativamente. A continuación se calcula la $[S^{2-}]$ necesaria para iniciar la precipitación del Tl_2S en una disolución 0.1 M. La precipitación comienza justo cuando se rebasa el producto de solubilidad. Puesto que la concentración del Tl^+ en disolución es 0.1 M,

$$(0.1)^2[S^{2-}] = 6 \times 10^{-22}$$

$$[S^{2-}] = 6 \times 10^{-20}\ M$$

Estos dos cálculos muestran que la precipitación cuantitativa del Cd^{2+} ocurre si $[S^{2-}]$ es mayor que 1×10^{-23}. Sin embargo, el Tl^+ no precipita hasta que $[S^{2-}]$ es mayor que 6×10^{-20} M.

(continúa)

La sustitución de estos dos valores de $[S^{2-}]$ en la Ecuación 11.42 permite calcular el intervalo de $[H_3O^+]$ necesario para la separación.

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{1 \times 10^{-23}} = 12$$

$$[H_3O^+] = 3.5 \text{ M}$$

y

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{6 \times 10^{-20}} = 2.0 \times 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = 0.045 \text{ M}$$

Si se mantiene $[H_3O^+]$ aproximadamente entre 0.045 y 3.5 M, en teoría se puede separar cuantitativamente el Cd^{2+} del Tl^+.

RECUADRO 11.2

Inmunoensayo: equilibrios en la determinación específica de fármacos

La determinación de fármacos en el cuerpo humano es un tema de gran importancia tanto en el tratamiento farmacológico como en la detección y prevención del abuso de fármacos. La gran variedad de fármacos existente, junto con los bajos niveles de concentración en los que éstos se encuentran en los fluidos corporales, dificulta su identificación y la determinación de sus concentraciones. Afortunadamente, resulta posible aprovechar uno de los mecanismos naturales del cuerpo, la respuesta inmune, para determinar cuantitativamente una gran variedad de fármacos y drogas terapéuticas ilícitas.

Cuando una sustancia extraña, o antígeno (Ag), mostrada esquemáticamente en la Figura 11R.1a, se introduce en el cuerpo de un mamífero, el sistema inmune sintetiza moléculas de naturaleza proteínica (Figura 11R.1b) llamadas anticuerpos (Ab), los cuales se unen de manera específica a las moléculas de antígeno por medio de interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno y otras interacciones no covalentes de corto alcance. Estas moléculas grandes (masa molar ≈ 150 000) forman un complejo con los antígenos, como se muestra en la reacción siguiente y en la Figura 11R.1c.

$$Ag + Ab \rightleftharpoons AgAb \qquad K = \frac{[AgAb]}{[Ag][Ab]}$$

El sistema inmune no reconoce moléculas relativamente pequeñas, por lo que se debe usar un truco para preparar anticuerpos con sitios de unión específicos para un determinado fármaco. Como se muestra en la Figura 11R.1d, el fármaco se une de manera covalente a una molécula portadora antigénica, como la albúmina sérica bovina (BSA por sus siglas en inglés), una proteína que se obtiene de la sangre de bovinos.

$$F + Ag \rightarrow F\text{-}Ag$$

Cuando el conjugado resultante fármaco-antígeno (F-Ag) se inyecta en el torrente sanguíneo de un conejo, su sistema inmune sintetiza anticuerpos con

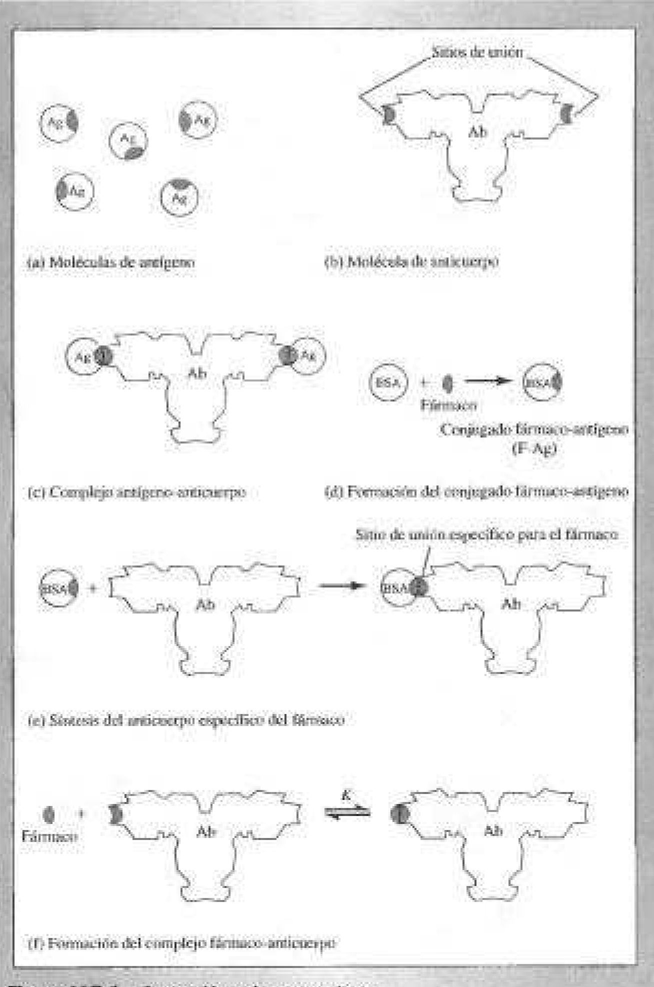


Figura 11R.1. Interacción anticuerpo-antígeno.

sitios de unión específicos para el fármaco, como se ilustra en la Figura 11R.1e. Aproximadamente tres semanas después de la inyección del antígeno, se toma una muestra de sangre del conejo, el suero se separa de la sangre y los anticuerpos de interés se separan del suero y de otros anticuerpos, normalmente por medio de métodos cromatográficos (véanse los Capítulos 31 y 32). Es importante observar que una vez que el sistema inmune del conejo ha sintetizado el anticuerpo específico para el fármaco, éste se une directamen-

(continúa)

te al anticuerpo sin necesidad de la molécula portadora, como se muestra en la Figura 11R.1f. Esta unión directa fármaco-anticuerpo forma la base para la determinación específica del fármaco.

La etapa de medida del inmunoensayo se realiza al mezclar la muestra que contiene el fármaco con una cantidad conocida del anticuerpo específico del fármaco. En este punto se debe determinar la cantidad de complejo Ab-F agregando una muestra patrón del fármaco que ha sido tratado químicamente para que tenga una *marcador* detectable. Los marcadores más comunes son enzimas, moléculas fluorescentes o quimioluminiscentes, o átomos radiactivos. En este ejemplo, se supone que se ha unido al fármaco una molécula fluorescente para formar el fármaco marcado F*[1]. Si la cantidad de anticuerpo es un poco menor que la suma de las cantidades de F y F*, entonces F y F* compiten por el anticuerpo, como se muestra en los siguientes equilibrios.

$$F^* + Ab \rightleftharpoons Ab\text{-}F^* \qquad K^* = \frac{[Ab\text{-}F^*]}{[F^*][Ab]}$$

$$F + Ab \rightleftharpoons Ab\text{-}F \qquad K = \frac{[Ab\text{-}F]}{[F][Ab]}$$

Es importante seleccionar un marcador que no altere sustancialmente la afinidad del fármaco por el anticuerpo, de modo que tanto el fármaco marcado como el no marcado se unan igualmente al anticuerpo. Si esto sucede, entonces $K = K^*$. Los valores característicos para las constantes de equilibrio de este tipo, denominadas **constantes de unión**, oscilan entre 10^7 y 10^{12}. Cuanto mayor sea la concentración desconocida del fármaco no marcado, menor será la concentración del complejo Ab-F*, y viceversa. Esta relación inversa entre F y Ab-F* es la base para la determinación cuantitativa del fármaco. Se puede obtener la cantidad de F si se mide *ya sea* Ab-F* o F*. Para diferenciar entre el fármaco unido y el fármaco marcado no unido, es necesario separarlos antes de hacer la medida. Se puede conocer la cantidad de Ab-F* empleando un detector de fluorescencia que mida la intensidad de la fluorescencia proveniente de Ab-F*. A este tipo de determinación, en la que se emplea un fármaco fluorescente y la detección de su radiación, se lo conoce como **inmunoensayo fluorescente o fluoroinmunoensayo**. Este tipo de determinaciones son muy sensibles y selectivas.

Una manera adecuada de separar F* y Ag-F* es preparar viales de poliestireno cubiertos en su interior con moléculas de anticuerpo, como se muestra en la Figura 11R.2a. Se introduce en el vial una muestra de suero sanguíneo, orina u otro fluido corporal que contenga una concentración desconocida de F junto con un volumen de disolución que contenga el fármaco marcado F*, como se describe en la Figura 11R.2b. Después de que se alcance el equilibrio en el vial (Figura 11R.2c), se decanta la disolución restante que contiene F y F* y se enjuaga el vial, quedando una cantidad de F* unida al anticuerpo que es inversamente proporcional a la concentración de F en la muestra (Figura 11R.2d). Finalmente, como se muestra en la Figura 11R.2e, se determina la intensidad de la fluorescencia del F* unido, por medio de un fluorímetro. Este procedimiento se repite con varias disoluciones patrón de F a fin de obtener una curva de calibrado no lineal que se denomina **curva de dosis-respuesta**, similar a la curva de la Figura 11R.3. En la curva de calibrado se localiza la

[1] Para el análisis y discusión sobre fluorescencia molecular, véase el Capítulo 27.

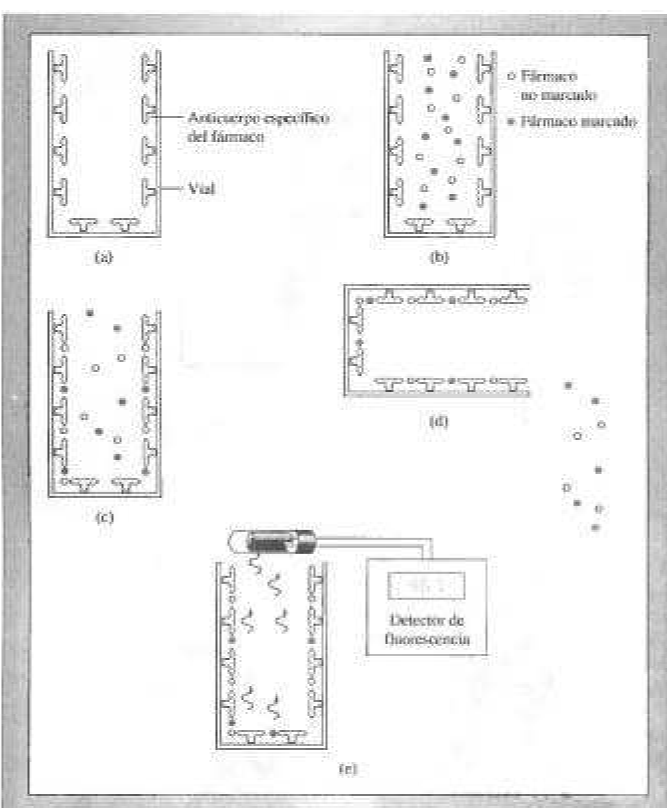


Figura 11R.2. Procedimiento para la determinación de fármacos por inmunoensayo con marcador fluorescente. (a) Vial con anticuerpos específicos del fármaco; (b) el vial se llena con una disolución que contiene tanto el fármaco marcado como el no marcado; (c) el fármaco marcado y el no marcado se unen al anticuerpo; (d) se elimina la disolución, dejando el fármaco unido; (e) se mide la fluorescencia del fármaco marcado, que permanece unido. Se determina la concentración del fármaco empleando la curva de dosis-respuesta de la Figura 11R.3.

intensidad de fluorescencia para una disolución desconocida de F y se lee su concentración en el eje correspondiente. El inmunoensayo es una poderosa herramienta en el laboratorio clínico y es una de las técnicas analíticas más utilizadas. Existen en el mercado paquetes de reactivos para una gran variedad de inmunoensayos, así como de instrumentos automatizados para llevar a cabo inmunoensayos tanto fluorescentes como de otros tipos. Además de los fármacos, con el inmunoensayo se pueden detectar vitaminas, proteínas, hormonas de crecimiento, hormonas del embarazo, compuestos indicadores de cáncer y otras enfermedades, así como residuos de pesticidas en aguas naturales y en alimentos. En la Figura 11R.4 se muestra la estructura del complejo antígeno-anticuerpo.

(continúa)

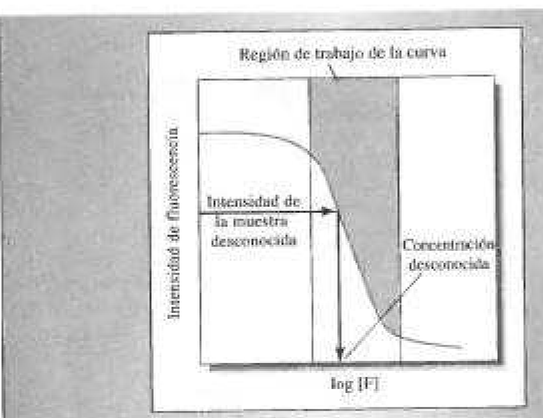


Figura 11R.3. Curva de dosis-respuesta para la determinación de fármacos por inmunoensayo fluorencentes.

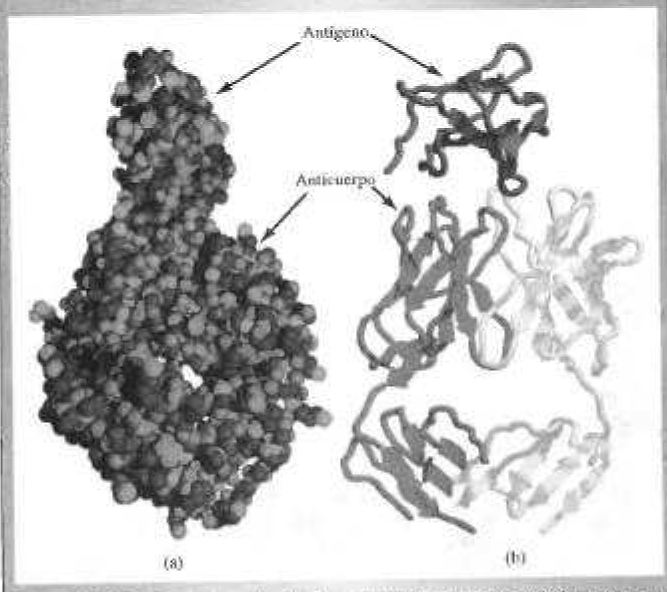


Figura 11R.4. Estructura molecular de un complejo antígeno-anticuerpo. Se ilustran dos representaciones del complejo formado entre un fragmento de digestión del anticuerpo intacto de un ratón A6 y la cadena alfa del receptor interferón gamma humano obtenido por ingeniería genética. (a) Modelo espacial de la estructura molecular del complejo. (b) Diagrama de cintas que muestra las cadenas proteínicas en el complejo. (De Protein Data Base, Rutgers University, Estructura 1JRH, S. Sogabe, F. Stuart, C. Henke, A. Bridges, G. Williams, A. Birch, F. K. Winkler y J. A. Robinson, 1997: http://www.rcsb.org)

TAREA EN LA RED

Centres for Disease Control and Prevention (CDC) tiene una página en Internet en la que se proporciona información relacionada con el SIDA y el VIH. Diríjase a **http://chemistry.brookscole.com.skoogfac/**. En el menú Chapter Resource seleccione Web Works. Localice la sección del Capítulo 11 y haga clic en el vínculo a la página de Internet de CDC. Utilice el cuadro de búsqueda de CDC para localizar páginas que contengan información sobre las pruebas para la detección de VIH. Encontrará que hay varios tipos de inmunoensayos útiles. ¿De qué tipo son esos inmunoensayos? A continuación utilice Google para buscar en la red estos tipos de inmunoensayos. ¿Qué propiedades físicas o químicas se utilizan en estos inmunoensayos? ¿Cuáles son los principios químicos en los que se basan estos métodos?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

11.1. Demuestre cómo se relaciona la concentración del ion sulfuro con la concentración del ion hidronio en una disolución saturada con sulfuro de hidrógeno.

11.2. ¿Por qué las suposiciones que simplifican los cálculos de equilibrio se restringen a sumas y restas?

***11.3.** ¿Por qué las concentraciones molares de algunas especies aparecen como múltiplos en las ecuaciones de balance de carga?

11.4. Escriba las expresiones del balance de masa para una disolución que es

*(a) 0.20 M en H_3AsO_4.
(b) 0.10 M en Na_2HAsO_4.
*(c) 0.0500 M en HClO y 0.100 M en NaClO.
(d) 0.25 M en NaF y saturada con CaF_2.
*(e) 0.100 M en NaOH y saturada con $Zn(OH)_2$, que sufre la reacción $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$.
(f) saturada con BaC_2O_4.
*(g) saturada con CaF_2.

11.5. Escriba las ecuaciones de balance de carga para las disoluciones del Problema 11.4.

11.6. Calcule la solubilidad molar de $Ag_2C_2O_4$ en una disolución que tiene una concentración fija de H_3O^+ de

*(a) 1.0×10^{-6} M.
(b) 1.0×10^{-7} M.
*(c) 1.0×10^{-9} M.
(d) 1.0×10^{-11} M.

11.7. Calcule la solubilidad molar del $BaSO_4$ en una disolución en la cual $[H_3O^+]$ es

*(a) 2.5 M.
(b) 1.5 M.
*(c) 0.060 M.
(d) 0.200 M.

***11.8.** Calcule la solubilidad molar de CuS en una disolución en la que $[H_3O^+]$ se mantiene constante en (a) 2.0×10^{-1} M y (b) 2.0×10^{-4} M.

11.9. Calcule la concentración de CdS en una disolución en la que $[H_3O^+]$ se mantiene constante en (a) 2.0×10^{-1} M y (b) 2.0×10^{-4} M.

11.10. Calcule la solubilidad molar de MnS (verde) en una disolución en la cual $[H_3O^+]$ se mantiene constante en *(a) 2.00×10^{-5} y (b) 2.00×10^{-7}.

***11.11.** Calcule la solubilidad molar de $PbCO_3$ en una disolución tamponada a un pH de 7.00.

11.12. Calcule la solubilidad molar de Ag_2SO_3 ($K_{ps} = 1.5 \times 10^{-14}$) en una disolución tamponada a un pH de 8.00.

***11.13.** Se agrega NaOH diluido a una disolución que es 0.050 M en Cu^{2+} y 0.040 M en Mn^{2+}.

(a) ¿Qué hidróxido precipita primero?
(b) ¿Qué concentración de OH^- se necesita para iniciar la precipitación del primer hidróxido?
(c) ¿Cuál es la concentración del catión del hidróxido menos soluble cuando se empieza a formar el hidróxido más soluble?

11.14. Una disolución es 0.040 M en Na_2SO_4 y 0.050 M en $NaIO_3$. A ésta se le agrega una disolución que contiene Ba^{2+}. Si se supone que no hay HSO_4^- en la disolución original:

(a) ¿Qué sal de bario precipita primero?
(b) ¿Cuál es la concentración de Ba^{2+} cuando se forma el primer precipitado?
(c) ¿Cuál es la concentración del anión de la sal de bario menos soluble cuando se empieza a formar el precipitado más soluble?

***11.15.** Se considera que el ion plata es un reactivo para separar I^- de SCN^- en una disolución que es 0.060 M en KI y 0.070 M en NaSCN.

(a) ¿Qué concentración de Ag^+ se necesita para reducir la concentración de I^- a 1.0×10^{-6} M?
(b) ¿Cuál es la concentración de Ag^+ en la disolución cuando empieza a precipitar el AgSCN?

(c) ¿Cuál es la relación de SCN^- a I^- cuando el AgSCN empieza a precipitar?
(d) ¿Cuál es la relación de SCN^-/I^- cuando la concentración de Ag^+ es 1.0×10^{-3} M?

11.16. Empleando 1.0×10^{-6} M como criterio para la eliminación cuantitativa, determine si es viable utilizar
(a) SO_4^{2-} para separar Ba^{2+} de Sr^{2+} en una disolución que inicialmente es 0.050 M en Sr^{2+} y 0.30 M en Ba^{2+}.
(b) SO_4^{2-} para separar Ba^{2+} de Ag^+ en una disolución que inicialmente es 0.020 M en cada catión. Para el Ag_2SO_4, $K_{ps} = 1.6 \times 10^{-5}$.
(c) OH^- para separar Ce^{3+} de Hf^{4+} en una disolución que inicialmente es 0.020 M en Ce^{3+} y 0.010 M en Hf^{4+}. Para $Ce(OH)_3$, $K_{ps} = 7.0 \times 10^{-22}$ y para $Hf(OH)_4$, $K_{ps} = 4.0 \times 10^{-26}$.
(d) IO_3^- para separar In^{3+} de Tl^+ en una disolución que inicialmente es 0.20 M en In^{3+} y 0.090 M en Tl^+. Para $In(IO_3)_3$, $K_{ps} = 3.3 \times 10^{-11}$; para $TlIO_3$, $K_{ps} = 3.1 \times 10^{-6}$.

***11.17.** Qué cantidad en peso de AgBr se disuelve en 200 mL de NaCN 0.100 M?

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- \qquad \beta_2 = 1.3 \times 10^{21}$$

11.18. La constante de equilibrio para la formación de $CuCl_2^-$ viene dada por

$$Cu^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^-$$

$$\beta_2 = \frac{[CuCl_2^-]}{[Cu^+][Cl^-]^2} = 7.9 \times 10^4$$

¿Cuál es la solubilidad del CuCl en disoluciones que tienen las siguientes concentraciones analíticas de NaCl?:
(a) 2.0 M.
(b) 2.0×10^{-1} M.
(c) 2.0×10^{-2} M.
(d) 2.0×10^{-3} M.
(e) 2.0×10^{-4} M.

***11.19.** A diferencia de lo que sucede con muchas sales, el sulfato de calcio está sólo parcialmente disociado en disolución acuosa:

$$CaSO_4(ac) \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-} \qquad K_d = 5.2 \times 10^{-3}$$

La constante del producto de solubilidad para el $CaSO_4$ es 2.6×10^{-5}. Calcule la solubilidad del $CaSO_4$ en (a) agua y (b) Na_2SO_4 0.0100 M. Además, Calcule el porcentaje de $CaSO_4$ sin disociar en cada una de las disoluciones.

11.20. Calcule la solubilidad molar de TlS en función del pH, en el intervalo de pH 10 a pH 1. Encuentre los valores para cada 0.5 unidades de pH, y elabore una gráfica de solubilidad en función del pH empleando la función para gráficos de Excel.

11.21. Problema con alto grado de dificultad.
(a) La solubilidad del CdS es generalmente muy baja, pero se incrementa al disminuir el pH de la disolución. Calcule la solubilidad molar del CdS en función del pH desde 11 hasta 1. Halle los valores para cada 0.5 unidades de pH y elabore una gráfica de solubilidad en función del pH.
(b) Una disolución contiene 1×10^{-4} M de Fe^{2+} y de Cd^{2+}. A esta disolución se agregan lentamente iones sulfuro para precipitar FeS o CdS. Determine cuál de los iones precipitará primero y el intervalo de concentración de S^{2-} que permitirá una buena separación de los dos iones.
(c) La concentración analítica de H_2S en una disolución saturada con $H_2S(g)$ es 1.0 M. ¿Qué intervalo de pH se necesita para la separación descrita en el apartado (b)?
(d) Si no se utiliza una disolución tampón para controlar el pH, ¿cuál es el pH de una disolución saturada de H_2S?
(e) Represente gráficamente los valores de α_0 y α_1 para H_2S en un intervalo de pH de 10 a 1.
(f) Una disolución contiene H_2S y NH_3. En diferentes pasos se forman cuatro complejos de Cd^{2+} con NH_3: $Cd(NH_3)^{2+}$, $Cd(NH_3)_2^{2+}$, $Cd(NH_3)_3^{2+}$ y $Cd(NH_3)_4^{2+}$. Calcule la solubilidad molar del CdS en una disolución de NH_3 0.1 M.
(g) Para la misma composición de la disolución del apartado (f) se preparan disoluciones tampón con una concentración total de $NH_3 + NH_4Cl$ = 0.10 M. Los valores de pH son 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5 y 11.0. Averigüe la solubilidad molar de CdS en estas disoluciones.
(h) Para las disoluciones del apartado (g), ¿cómo se podría determinar si el aumento de la solubilidad con el pH se debe a la formación de un complejo o a un efecto de actividad?

PARTE III

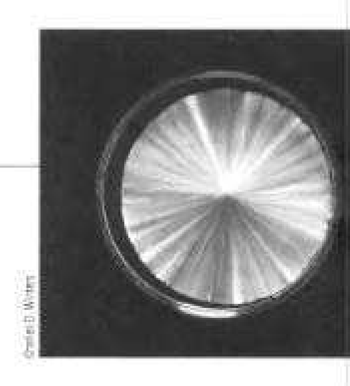
Métodos clásicos de análisis

CAPÍTULO 12

Métodos gravimétricos de análisis

La formación y el crecimiento de precipitados y cristales son temas de gran importancia tanto en química analítica como en otras áreas de la ciencia. En la fotografía se muestra el crecimiento de cristales de acetato de sodio a partir de una disolución sobresaturada. La sobresaturación ocasiona la formación de pequeñas partículas que son difíciles de filtrar, y por ello es mejor evitarla en el análisis gravimétrico, aumentando así el tamaño de partículas del sólido formado.

En este capítulo se describen las propiedades de los precipitados que se emplean en los análisis químicos. Entre los temas principales de este capítulo se incluyen las técnicas de obtención de precipitados fácilmente filtrables y libres de contaminantes. Estos precipitados no sólo se utilizan en análisis gravimétrico, sino también en la separación de interferencias en otros procedimientos analíticos.



© Daniel D. Winters

Existen varios métodos analíticos que se basan en medidas de masa. En la ***gravimetría por precipitación,*** *el analito se separa de la disolución de la muestra como un precipitado, y se convierte en un compuesto de composición conocida que se puede pesar. En la* ***gravimetría por volatilización,*** *el analito se separa de otros componentes de una muestra y se convierte en un gas de composición química conocida. El peso de este gas se usa como una medida de la concentración del analito. Estos dos tipos de gravimetría se estudian en este capítulo*[1]*. En la* ***electrogravimetría,*** *el analito se separa al depositarse en un electrodo mediante una corriente eléctrica. La masa de este producto proporciona una medida de la concentración del analito. La electrogravimetría se estudia en la Sección 22C.*

Existen otros dos tipos de métodos analíticos que se basan en la masa. En la ***valoración gravimétrica,*** *que se estudia en la Sección 13D, la concentración de un analito se determina a partir de la masa de un reactivo de concentración conocida que se requiere para reaccionar completamente con él. La* ***espectrometría de masas atómicas*** *utiliza un espectrómetro de masas para separar los iones gaseosos formados de los elementos de una muestra de materia. La concentración de los iones resultantes se determina al medir la corriente eléctrica que se produce cuando los iones impactan en la superficie de un detector de iones. Esta técnica se describe brevemente en el Capítulo 28.*

Los **métodos gravimétricos** son métodos cuantitativos que se basan en la determinación de la masa de un compuesto puro con el que el analito está relacionado químicamente.

◄ Los métodos gravimétricos de análisis se basan en las medidas de masa realizadas con una balanza analítica, un instrumento de gran exactitud y precisión. De hecho, si realizara en el laboratorio una determinación gravimétrica de cloruros, podría decir que ha efectuado una de las medidas más exactas y precisas de su vida.

[1] Una revisión extensa de los métodos gravimétricos se encuentra en C. L. Rulfs, en *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff y P. J. Elving, eds., parte I, vol. 11, Capítulo 13, Nueva York: Wiley, 1975.

12A GRAVIMETRÍA POR PRECIPITACIÓN

En la gravimetría por precipitación, el analito se precipita como un compuesto poco soluble. Este precipitado se filtra, se lava para eliminar las impurezas, se transforma en un producto de composición conocida mediante el tratamiento térmico adecuado y, por último, se pesa. A modo de ejemplo cabe decir que la Association of Official Analytical Chemists recomienda un método de precipitación para determinar calcio en aguas naturales. En este método, se agrega un exceso de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, a una disolución acuosa de la muestra. Después se adiciona amoniaco para neutralizar el ácido y provocar que todo el calcio de la muestra precipite como oxalato de calcio. Las reacciones son

$$2NH_3 + H_2C_2O_4 \rightarrow 2NH_4^+ + C_2O_4^{2-}$$

$$Ca^{2+}(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) \rightarrow CaC_2O_4(s)$$

El precipitado se filtra, se transfiere a un crisol previamente pesado, se seca y se calcina. Este proceso transforma todo el precipitado en óxido de calcio. La reacción es

$$CaC_2O_4(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO(g) + CO_2(g)$$

El crisol con el precipitado se enfría, se pesa y se determina la masa del óxido de calcio por diferencia con la masa conocida del crisol vacío. El contenido de calcio de la muestra se calcula como se indica en el Ejemplo 12.1, Sección 12B.

12A.1. Propiedades de los precipitados y de los reactivos precipitantes

▶ El $AgNO_3$ es un ejemplo de un reactivo selectivo. Los únicos iones comunes que precipita en disoluciones ácidas son Cl^-, Br^-, I^- y SCN^-. La dimetilglioxima, que se analiza en la Sección 12C.3, es un reactivo específico que precipita sólo al Ni^{2+} en disoluciones alcalinas.

Lo ideal sería que un agente precipitante gravimétrico reaccionara de modo *específico* o, al menos, de forma *selectiva* con el analito. Los reactivos específicos, que reaccionan sólo con una especie química, son poco comunes. Los reactivos selectivos son más frecuentes y reaccionan sólo con un número limitado de especies. Además de ser específico y selectivo, el reactivo precipitante ideal debería reaccionar con el analito para formar un producto que

1. se pueda filtrar y lavar fácilmente para quedar libre de contaminantes;
2. tenga una solubilidad lo suficientemente baja para que no haya pérdidas importantes durante la filtración y el lavado;
3. no reaccione con los componentes atmosféricos;
4. tenga una composición conocida después de secarlo o, si fuera necesario, de calcinarlo.

Hay muy pocos reactivos, si los hay, que producen precipitados que reúnen todas estas propiedades deseables.

Las variables que influyen en la solubilidad (la segunda propiedad en esta lista) se estudian en la Sección 11B. En las secciones siguientes se analizan los métodos para obtener sólidos puros de fácil filtración y de composición conocida[2].

[2] Un análisis detallado acerca de los precipitados se puede encontrar en H. A. Laitinen y W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2.ª ed., Capítulos 8 y 9. Nueva York: McGraw-Hill, 1975; A. E. Nielsen, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2.ª ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving (eds.), Parte I, Vol. 3, Capítulo 27. Nueva York, Wiley, 1983.

12A.2. Tamaño de partícula y filtrabilidad de los precipitados

En los métodos gravimétricos se prefieren, por lo general, los precipitados formados por partículas grandes ya que son más fáciles de filtrar y de lavar para eliminar impurezas. Además, este tipo de precipitados suelen ser más puros que los precipitados formados por partículas finas.

Factores que determinan el tamaño de partícula

El tamaño de las partículas de los sólidos formados por precipitación es muy variable. En un extremo se encuentran las **suspensiones coloidales**, cuyas finas partículas son invisibles a simple vista (entre 10^{-7} y 10^{-4} cm de diámetro). Las partículas coloidales no muestran tendencia a sedimentar, ni se filtran con facilidad. En el otro extremo se encuentran las partículas que tienen dimensiones del orden de décimas de milímetro o mayores. La dispersión temporal de tales partículas en la fase líquida se denomina **suspensión cristalina**. Las partículas de una suspensión cristalina tienden a sedimentar de forma espontánea y se filtran con facilidad.

Los científicos han estudiado la formación de precipitados durante mucho tiempo, pero el mecanismo del proceso no se entiende aún por completo. Se sabe que hay variables experimentales, como la solubilidad del precipitado, la temperatura, la concentración de los reactivos y la velocidad con la que se mezclan, que influyen en el tamaño de la partícula del precipitado. El efecto total de estas variables se puede explicar, al menos cualitativamente, suponiendo que el tamaño de la partícula está relacionado con una propiedad del sistema denominada **sobresaturación relativa**, donde

$$\text{sobresaturación relativa} = \frac{Q - S}{S} \quad (12.1)$$

En esta ecuación, Q es la concentración del soluto en cualquier momento y S es su solubilidad en el equilibrio.

Las reacciones de precipitación son generalmente lentas, de modo que, aun cuando se agregue gota a gota el agente precipitante a la disolución del analito, es probable que se produzca cierta sobresaturación. Estudios experimentales indican que el tamaño de partícula de un precipitado es inversamente proporcional al grado de sobresaturación relativa media durante el tiempo en el que se está adicionando el reactivo. Así, cuando $(Q - S)/S$ es grande, el precipitado tiende a ser coloidal; pero cuando $(Q - S)/S$ es pequeño, es más posible que se forme un sólido cristalino.

Mecanismos de formación de precipitados

El efecto de la sobresaturación relativa sobre el tamaño de partícula se puede explicar suponiendo que los precipitados se forman por medio de dos procesos distintos: por **nucleación** y por **crecimiento de partícula**. El tamaño de partícula de un precipitado recién formado viene determinado por el mecanismo predominante.

En nucleación, se agrupan cantidades muy pequeñas de iones, átomos o moléculas (a lo sumo cuatro o cinco) para formar un sólido estable. En muchos casos, estos núcleos se forman sobre la superficie de contaminantes sólidos suspendidos, como partículas de polvo. El proceso de precipitación posterior consiste en una competencia entre nuevos procesos de nucleación y el crecimiento de los núcleos ya existentes (crecimiento de partícula). Si predomina la nucleación, el resultado es un precipitado que contiene muchas partículas pequeñas; si domina el crecimiento de partícula, se produce menor número de partículas, pero de mayor tamaño.

Se cree que la velocidad de nucleación aumenta de manera importante al incrementar de la sobresaturación relativa. En cambio, la velocidad de crecimiento de par-

Un **coloide** está formado por partículas sólidas cuyo diámetro es menor que 10^{-4} cm.

Cuando se observan las **suspensiones coloidales** con luz difusa, pueden verse perfectamente claras y aparentar no contener sólidos. Sin embargo, si se dirige un rayo de luz brillante a la disolución, se puede detectar la presencia de una segunda fase. Como las partículas coloidales dispersan la radiación visible, el camino que sigue el rayo de luz a través de la disolución puede verse a simple vista. A este fenómeno se lo conoce como **efecto Tyndall** (véase la lámina de color 6).

◀ Las partículas de las suspensiones coloidales no se filtran con facilidad. Para retener estas partículas, el tamaño del poro del medio de filtración debe ser tan pequeño que la filtración se hace muy lenta. Sin embargo, con un tratamiento adecuado, las partículas coloidales se pueden agrupar, obteniéndose así una masa filtrable.

◀ La Ecuación 12.1 se conoce como ecuación de Von Weimarn, en reconocimiento al científico que la propuso en 1925.

Una **disolución sobresaturada** es una disolución inestable que contiene más soluto que una disolución saturada. La sobresaturación se alivia con el tiempo mediante la precipitación del exceso de soluto (véase la lámina de color 5).

◀ Para aumentar el tamaño de partícula de un precipitado, minimice la sobresaturación relativa durante la formación del precipitado.

La **nucleación** es un proceso en el cual se agrupa una cantidad mínima de átomos, iones o moléculas para formar un sólido estable.

Los precipitados se forman por nucleación y por crecimiento de las partículas. Si predomina la nucleación, se produce un gran número de partículas muy pequeñas, en cambio, si domina el crecimiento de partícula, se obtiene menor número de partículas, pero de mayor tamaño.

tícula aumenta sólo moderadamente cuando se incrementa la sobresaturación relativa. Por tanto, cuando se forma un precipitado a una sobresaturación relativa alta, la nucleación es el mecanismo principal de precipitación, y se forma un gran número de partículas pequeñas. Por el contrario, la baja sobresaturación relativa ocasiona que predomine el crecimiento de partícula y que, al evitarse nuevas nucleaciones, el sólido se deposite sobre las partículas ya existentes. El resultado es una suspensión cristalina.

Control experimental del tamaño de partícula

Entre las variables experimentales que reducen la sobresaturación y favorecen la formación de precipitados cristalinos se incluyen una elevada temperatura para aumentar la solubilidad del precipitado (S en la Ecuación 12.1), la dilución de las disoluciones (para reducir Q) y la adición lenta del reactivo precipitante junto con una buena agitación. Con las dos últimas medidas también se reduce la concentración del soluto (Q) en un momento determinado.

También se pueden obtener partículas más grandes mediante el control del pH si la solubilidad del precipitado depende de éste. Por ejemplo, para el oxalato de calcio, si la masa del precipitado se forma en un ambiente ligeramente ácido, en el que la sal es moderadamente soluble, se obtienen cristales grandes que se filtran con facilidad. La precipitación se completa con la adición lenta de una disolución acuosa de amoniaco, hasta que la acidez sea suficientemente baja para que precipite todo el oxalato de calcio. La precipitación adicional producida durante esta segunda etapa se deposita sobre las partículas sólidas que se formaron en la primera etapa.

► En general, los precipitados que tienen muy baja solubilidad, como muchos sulfuros e hidróxidos, se forman como coloides.

Desafortunadamente, en la práctica no es posible obtener muchos precipitados en forma de cristales. Por lo general, un sólido coloidal se forma cuando el precipitado tiene una solubilidad tan baja que S, en la Ecuación 12.1, es despreciable frente a Q. Por consiguiente, la sobresaturación relativa se mantiene alta durante la formación del precipitado, dando como resultado una suspensión coloidal. Por ejemplo, en las condiciones normales para un análisis, los hidróxidos de hierro(III), de aluminio y de cromo(III), así como los sulfuros de la mayoría de los iones de metales pesados, sólo forman coloides ya que tienen muy baja solubilidad[3].

12A.3. Precipitados coloidales

Las partículas coloidales individuales son tan pequeñas que no pueden ser retenidas en filtros comunes. Por otra parte, el movimiento browniano evita que sedimenten por influencia de la gravedad. Sin embargo, es posible coagular o aglomerar las partículas de la mayoría de los coloides para obtener una masa amorfa, fácil de filtrar, y que sí sedimente.

Coagulación de coloides

La coagulación se puede lograr por medio del calentamiento, la agitación y la adición de un electrolito al medio. Para entender la efectividad de estas medidas es necesario analizar por qué los coloides son estables y no coagulan de forma espontánea.

La adsorción es un proceso en el cual una sustancia (gaseosa, líquida o sólida) se retiene *sobre la superficie* de un sólido. Sin embargo, la **absorción** implica la retención de una sustancia *dentro* de los poros de un sólido.

Las suspensiones coloidales son estables debido a que todas las partículas presentes tienen carga positiva o negativa. Esta carga resulta de los cationes o aniones que están unidos a la superficie de las partículas. Se puede demostrar con facilidad que las partículas coloidales tienen carga al observar su migración cuando se colocan en un campo eléctrico. Al proceso por el cual los iones quedan retenidos *en la superficie de un sólido* se lo conoce como **adsorción**.

[3] El cloruro de plata es un buen ejemplo de cómo el concepto de sobresaturación relativa es imperfecto. Este compuesto comúnmente forma un coloide; sin embargo, su solubilidad molar no es muy distinta a la de otros compuestos, como $BaSO_4$, el cual generalmente forma cristales.

La adsorción de los iones en una superficie sólida iónica tiene su originen en las fuerzas de enlace normales que ocasionan el crecimiento de los cristales. Por ejemplo, un ion plata que se encuentre en la superficie de una partícula de cloruro de plata tiene su capacidad de enlace con aniones parcialmente insatisfecha como consecuencia de su ubicación en la superficie. Los iones negativos son atraídos a este sitio mediante las mismas fuerzas que mantienen a los iones cloruro en la red del cloruro de plata. Los iones cloruro en la superficie del sólido ejercen una atracción análoga hacia los cationes disueltos en el disolvente.

◄ La carga de una partícula coloidal formada durante un análisis gravimétrico viene determinada por la carga del ion de la red cristalina que está en exceso cuando se completa la precipitación.

El tipo y número de iones retenidos en la superficie de una partícula coloidal depende de diversas variables. Sin embargo, en una suspensión producida en el transcurso de un análisis gravimétrico, se pueden predecir con facilidad las especies adsorbidas y la carga de las partículas, ya que los iones de la red cristalina están, por lo general, fuertemente retenidos. Por ejemplo, cuando se agrega inicialmente nitrato de plata a una disolución que contiene iones cloruro, la carga de las partículas coloidales del precipitado es negativa debido a la adsorción de algunos iones cloruro en exceso. Sin embargo, esta carga se vuelve positiva cuando se agrega una cantidad suficiente de nitrato de plata para obtener un exceso de iones plata. La carga en la superficie es mínima cuando en el líquido sobrenadante no hay exceso de ninguno de los iones.

El grado de adsorción y, por tanto, la carga de una partícula determinada se incrementa con rapidez a medida que aumenta la concentración de un ion común. A la larga, la superficie de las partículas se recubre con los iones adsorbidos, y la carga se vuelve constante e independiente de la concentración del ion común.

En la Figura 12.1 se muestra una partícula coloidal de cloruro de plata en una disolución que contiene un exceso de nitrato de plata. La **capa de adsorción prima-**

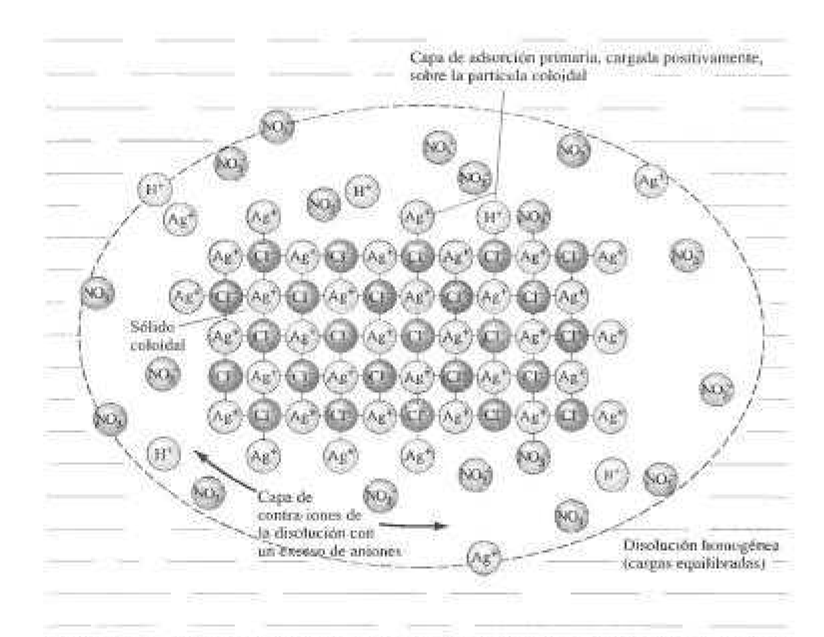


Figura 12.1. Partícula coloidal de cloruro de plata suspendida en una disolución de nitrato de plata.

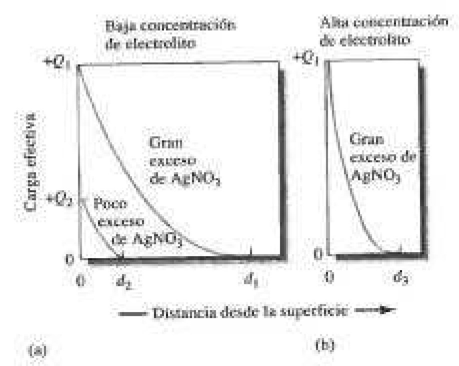


Figura 12.2. Efecto de la concentración de $AgNO_3$ y del electrolito sobre el espesor de la doble capa que rodea una partícula coloidal de AgCl en una disolución que contiene $AgNO_3$ en exceso.

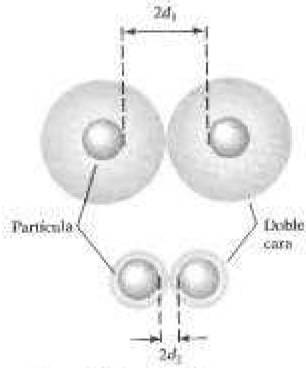


Figura 12.3. La doble capa eléctrica de un coloide consiste en una capa de carga adsorbida en la superficie de la partícula (la capa de adsorción primaria) y en una capa de carga opuesta (la capa del contra-ion) en la disolución que rodea la partícula. El aumento de la concentración del electrolito tiene como efecto la disminución del volumen de la capa de contra-iones, con lo que aumenta la posibilidad de coagulación.

ria, unida directamente a la superficie del sólido, consiste principalmente en iones plata adsorbidos. La partícula cargada está rodeada por una capa de disolución denominada **capa de contra-ion**, que contiene un exceso de iones negativos (sobre todo nitratos) suficiente para equilibrar la carga de la superficie de la partícula. Los iones plata adsorbidos inicialmente y la capa negativa de contra-iones constituyen una **doble capa eléctrica** que proporciona estabilidad a la suspensión coloidal. Al aproximarse entre sí las partículas coloidales, esta doble capa ejerce una fuerza de repulsión electrostática que evita que las partículas choquen y se aglomeren.

En la Figura 12.2a se muestra la carga efectiva en dos partículas de cloruro de plata. La curva superior representa una partícula en una disolución que contiene un exceso razonablemente grande de nitrato de plata. La curva inferior describe una partícula en una disolución con un contenido de nitrato de plata mucho menor. Se puede considerar que la carga efectiva es una medida de la fuerza de repulsión que ejerce la partícula sobre partículas semejantes en la disolución. Observe que la carga efectiva decae con rapidez a medida que aumenta la distancia desde la superficie, y se aproxima a cero en los puntos d_1 o d_2. Estas disminuciones en la carga efectiva (que en ambos casos es positiva) se deben a la carga negativa del exceso de contra-iones presentes en la doble capa que rodea cada partícula. En los puntos d_1 y d_2, el número de contra-iones en la capa es casi igual al número de iones inicialmente adsorbidos en la superficie de las partículas; por tanto, la carga efectiva de las partículas tiende a cero en este punto.

En la parte superior de la Figura 12.3 se describen dos partículas de cloruro de plata y sus respectivas capas de contra-iones cuando se aproximan entre sí en la disolución concentrada de nitrato de plata descrita anteriormente. Observe que la carga efectiva de las partículas evita que se acerquen a más de $2d_1$, una distancia demasiado grande para que tenga lugar la coagulación. Como se muestra en la parte inferior de la Figura 12.3, en una disolución más diluida de nitrato de plata las dos partículas pueden acercarse entre sí hasta $2d_2$. Por último, cuando la concentración de nitrato de plata se reduce aún más, la distancia entre las partículas es lo suficientemente pequeña para que las fuerzas de aglutinación tengan efecto y aparezca un precipitado coagulado.

► Con frecuencia, las suspensiones coloidales pueden coagularse por calentamiento, agitación y adición de un electrolito.

La coagulación de un precipitado coloidal a menudo se puede lograr por calentamiento durante un corto período de tiempo, particularmente si se acompaña el proceso con una agitación de la disolución. El calentamiento reduce el número de iones adsorbidos y, por ende, el grosor d_1 de la doble capa. A una mayor temperatura,

las partículas pueden ganar también suficiente energía cinética y vencer la barrera impuesta por la doble capa para acercarse.

Una forma aún más efectiva de coagular un coloide es aumentar la concentración de un electrolito en la disolución. Si se agrega un compuesto iónico adecuado a una suspensión coloidal, la concentración de los contra-iones en la vecindad de cada partícula aumenta. Como resultado, el volumen de la disolución que contiene los contra-iones suficientes para equilibrar la carga de la capa de adsorción primaria se reduce. Por tanto, como se muestra en la Figura 12.2b, el efecto neto de agregar un electrolito es un menor espesor de la capa de contra-iones. De esta forma es posible que las partículas se acerquen más entre sí, y se aglomeren.

Peptización de coloides

La **peptización** es el proceso mediante el cual un coloide coagulado regresa a su estado original disperso. Cuando se lava un coloide coagulado, parte del electrolito causante de la coagulación se elimina del líquido interno que está en contacto con las partículas sólidas. La eliminación de este electrolito tiene el efecto de aumentar el volumen de la capa de contra-iones. Se restablecen entonces las fuerzas de repulsión causantes del estado coloidal original, y las partículas se separan de la masa coagulada. El líquido del lavado se vuelve turbio cuando las partículas nuevamente dispersadas atraviesan el filtro.

> La **peptización** es un proceso mediante el cual un coloide coagulado regresa a su estado disperso.

Por consiguiente, el químico se enfrenta con un dilema al trabajar con coloides coagulados. Por un lado, los lavados son necesarios para reducir al mínimo los contaminantes; por otro, si en el lavado se utiliza agua pura existe el riesgo de pérdidas, como consecuencia de la peptización. El problema se resuelve, por lo general, al lavar el precipitado con una disolución que contenga un electrolito que se volatilice durante las etapas posteriores de secado y calcinación del mismo. Por ejemplo, el cloruro de plata se lava habitualmente con una disolución diluida de ácido nítrico. Aunque es indudable que el precipitado se contamina con el ácido, esto no tiene consecuencias graves, ya que el ácido nítrico se volatiliza durante la etapa de secado.

Tratamiento práctico de los precipitados coloidales

Los coloides se precipitan mejor en disoluciones calientes, con agitación y que contengan suficiente electrolito para asegurar la coagulación. La filtrabilidad de un coloide coagulado a menudo mejora si se deja reposar durante una hora o más en contacto con la disolución caliente en la cual se formó. Durante este proceso, conocido como **digestión**, el precipitado pierde el agua débilmente unida. El resultado es una masa más densa que se filtra con mayor facilidad.

> La **digestión** es un proceso en el cual se calienta un precipitado, durante una hora o más, en la disolución en la cual se formó (que se conoce como agua madre).

12A.4. Precipitados cristalinos

En general, los precipitados cristalinos se filtran y se purifican con mayor facilidad que los coloides coagulados. Además, el tamaño de las partículas cristalinas individuales y su filtrabilidad pueden controlarse en cierta medida.

> El **agua madre** es la disolución en la que se forma un precipitado.

Métodos para mejorar el tamaño de las partículas y su filtrabilidad

El tamaño de partícula de los sólidos cristalinos se puede mejorar significativamente reduciendo Q al mínimo, o aumentando S al máximo, o ambas cosas, en la Ecuación 12.1. La reducción de Q al mínimo se logra trabajando con disoluciones diluidas y agregando lentamente el reactivo precipitante, además de una buena agitación. A menudo se logra aumentar S realizando la precipitación a partir de una disolución caliente o bien ajustando el pH del medio de precipitación.

► La digestión mejora la pureza y filtrabilidad de los precipitados tanto coloidales como cristalinos.

La digestión durante un tiempo de precipitados cristalinos (sin agitación) después de su formación da lugar a un producto más puro y más fácil de filtrar. La mayor facilidad de filtración se debe, sin duda, a la disolución y recristalización que ocurren continuamente y a alta velocidad y temperatura. Aparentemente, la recristalización se debe a la formación de puentes entre partículas adyacentes, proceso que origina cúmulos cristalinos más grandes que se pueden filtrar con mayor facilidad. Este punto de vista se basa en el hecho de que agitar la mezcla durante la digestión no mejora notablemente la facilidad de filtración.

12A.5. Coprecipitación

La **coprecipitación** es un proceso en el cual los compuestos que *normalmente son solubles* son arrastrados y separados de la disolución por un precipitado.

La **coprecipitación** es un fenómeno en el que otros compuestos *normalmente solubles* en la disolución se separan de ésta durante la formación del precipitado. Es importante comprender que la contaminación de un precipitado con una segunda sustancia, cuyo producto de solubilidad se ha rebasado, *no constituye una coprecipitación*.

Hay cuatro tipos de coprecipitación: **adsorción en la superficie, formación de cristales mixtos, oclusión** y **atrapamiento mecánico**[4]. La adsorción en la superficie y la formación de cristales mixtos son procesos en equilibrio, mientras que la oclusión y el atrapamiento mecánico están controlados por la cinética de crecimiento del cristal.

Adsorción en la superficie

► La adsorción es a menudo la principal fuente de contaminación en coloides coagulados, pero no en precipitados cristalinos.

► En el proceso de adsorción, un compuesto normalmente soluble se separa de la disolución al retenerse en la superficie de un coloide coagulado. Este compuesto consiste en los iones adsorbidos inicialmente y los iones de carga opuesta de la capa de contra-ion.

La adsorción es una vía común de coprecipitación que a menudo ocasiona importantes contaminaciones en los precipitados que poseen grandes áreas superficiales específicas, como es el caso de los coloides coagulados (para la definición de área específica, véase el Recuadro 12.1). Aunque también ocurren fenómenos de adsorción en sólidos cristalinos, el efecto sobre su pureza no es apreciable ya que estos sólidos tienen un área superficial específica relativamente pequeña.

La coagulación de un coloide no reduce notablemente la magnitud de la adsorción porque las área superficiales internas del sólido coagulado que quedan expuestas al disolvente aún son grandes (Figura 12.4). El contaminante coprecipitado en el coloide coagulado consiste en el ion de la red adsorbido originalmente en la superficie antes de la coagulación más el contra-ion de carga opuesta anclado en la capa de disolución adyacente a la partícula. *Por consiguiente, el efecto neto de la adsorción en la superficie es arrastrar un compuesto, que en otras condiciones sería soluble, como contaminante superficial.* Por ejemplo, el cloruro de plata coagulado que se forma en la determinación gravimétrica de ion cloruro está contaminado con los iones plata adsorbidos inicialmente y con nitrato u otros aniones en la capa de contra-ion. Como consecuencia, el nitrato de plata, que normalmente es soluble, coprecipita con el cloruro de plata.

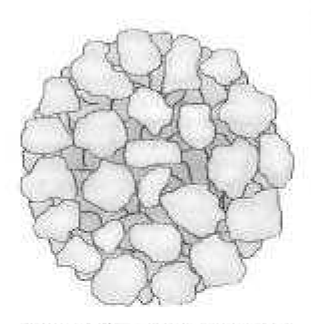


Figura 12.4. Coloide coagulado. Esta figura sugiere que un coloide coagulado expone una gran área superficial a la disolución en la cual se formó.

Disminución de las impurezas adsorbidas en los coloides La pureza de muchos coloides coagulados mejora con la digestión. Durante este proceso se elimina el agua del sólido para obtener una masa más densa y con menor área superficial específica de adsorción.

Algunas veces también es útil lavar un coloide coagulado con una disolución que contenga un electrolito volátil ya que desplaza cualquier electrolito no volátil que se haya agregado para lograr la coagulación. En general, el lavado no elimina muchos de los iones adsorbidos inicialmente ya que la atracción entre estos iones y la superficie del sólido es muy fuerte. No obstante, puede haber intercambio entre los *con-*

[4] Se han propuesto varios sistemas de clasificación del fenómeno de la coprecipitación. Aquí se utiliza el sistema de clasificación de A. E. Nielsen, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2.ª ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving (eds.), Parte I, Vol. 3, p. 333. Nueva York: Wiley, 1983.

RECUADRO 12.1

Área superficial específica en los coloides

El área de superficie específica se define como el área superficial por unidad de masa de un sólido y se expresa comúnmente en centímetros cuadrados por gramo. Para una masa de sólido dada, el área superficial específica aumenta drásticamente cuando se reduce el tamaño de la partícula, siendo enorme en el caso de los coloides. Por ejemplo, el cubo sólido que se muestra en la Figura 12R.1, cuyas dimensiones son de 1 cm de lado, tiene un área superficial de 6 cm^2. Si este cubo pesa 2 g, su área superficial específica es de 6 cm^2/2 g = 3 cm^2/g. Este cubo podría dividirse en 1000 cubos de 0.1 cm de lado. El área superficial de cada una de las caras de estos cubos es 0.1 cm × 0.1 cm = 0.01 cm^2 y el área total de las seis caras del cubo es 0.06 cm^2. Como en total hay 1000 cubos, el área total de superficie para el sólido que pesa 2 g es ahora de 60 cm^2; por tanto, el área superficial específica es 30 cm^2/g. Si continuáramos de este modo, comprobaríamos que cuando hay 10^6 cubos de 0.01 cm de lado, el área superficial específica es 300 cm^2/g. El tamaño de partícula de una suspensión cristalina representativa se encuentra en la región entre 0.01 y 0.1 cm, por lo que un precipitado cristalino típico tiene un área superficial específica entre 30 y 300 cm^2/g. Compare estas cifras con las obtenidas para un coloide de 2 g formado por más de 10^{18} partículas cuyos lados miden 10^{-6} cm. En este caso, el área específica es 3×10^6 cm^2/g, lo cual corresponde aproximadamente a 3000 $pies^2$/g. Por tanto, 1 g de una disolución coloidal típica tiene un área superficial que equivale al área del piso de una casa de tamaño considerable.

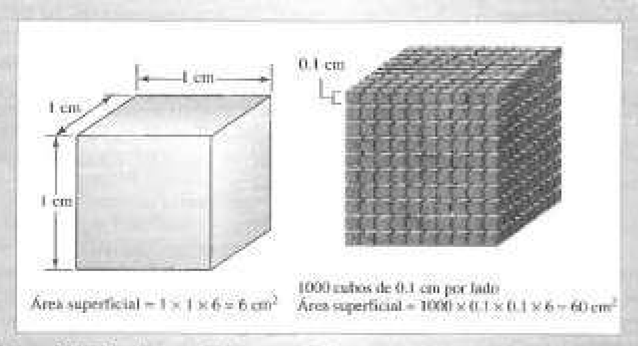


Figura 12R.1. Aumento del área superficial por unidad de masa al disminuir el tamaño de la partícula.

tra-iones existentes y los iones del líquido de lavado. Por ejemplo, en la determinación de plata por precipitación con ion cloruro, la especie que primero se adsorbe es el cloruro. El lavado con una disolución ácida convierte gran parte de la capa de contra-ion en iones hidrógeno, de forma que el sólido retiene tanto los iones cloruro como los iones hidrógeno. El HCl volátil se elimina al secar el precipitado.

Independientemente del tratamiento empleado e incluso después de un lavado exhaustivo, un coloide coagulado siempre tiene un cierto grado de contaminación. El error introducido en el análisis por esta causa puede ser tan bajo como 1 o 2 ppt, como en la coprecipitación de nitrato de plata sobre cloruro de plata. Por el contrario, la coprecipitación de hidróxidos de metales pesados con los hidróxidos de hierro o aluminio trivalentes puede ocasionar errores del orden de porcentajes, lo que generalmente no es aceptable.

Reprecipitación Una forma drástica pero efectiva de reducir los efectos de la adsorción es la **reprecipitación**. En este proceso, el sólido filtrado se vuelve a disolver y se reprecipita. El primer precipitado tiene sólo una fracción del contaminante presente en el disolvente original. Por lo tanto, la disolución que contiene el precipitado redisuelto tiene una concentración del contaminante mucho menor que la disolución original, e incluso durante la segunda precipitación se produce una menor adsorción. La reprecipitación aumenta de forma considerable el tiempo necesario para un análisis, pero resulta a menudo necesaria, sobre todo para precipitados como el hidróxido de hierro(III) y el de aluminio, que tienen gran tendencia a adsorber los hidróxidos de los cationes de metales pesados, como zinc, cadmio y manganeso.

Formación de cristales mixtos

La formación de cristales mixtos es un tipo de coprecipitación en el cual el ion contaminante sustituye a un ion de la red cristalina.

En la formación de cristales mixtos, uno de los iones de la red cristalina de un sólido se reemplaza por un ion de otro elemento. Para que ocurra este intercambio es necesario que los dos iones tengan la misma carga y que su tamaño no difiera en más de un 5%. Además, las dos sales deben pertenecer a la misma clase de cristal. Por ejemplo, el sulfato de bario que se forma al añadir cloruro de bario a una disolución que contiene iones sulfato, plomo y acetato está sumamente contaminado con sulfato de plomo, a pesar de que los iones acetato evitan la precipitación de sulfato de plomo al complejar el plomo. En este caso, los iones plomo reemplazan parte de los iones bario de los cristales de sulfato de bario. Otros ejemplos de coprecipitación por formación de cristales mixtos son $MgKPO_4$ en $MgNH_4PO_4$, $SrSO_4$ en $BaSO_4$ y MnS en CdS.

El grado de contaminación por cristales mixtos se rige por la ley de acción de masas y aumenta cuando se incrementa la relación de contaminante/analito. La formación de cristales mixtos es un tipo de coprecipitación particularmente problemática, ya que, cuando ciertas combinaciones de iones están presentes en la matriz de una muestra, hay poco que hacer para evitarla. Este problema ocurre tanto en suspensiones coloidales como en precipitados cristalinos. Cuando se sabe que se forman cristales mixtos, se tendría que separar el ion que interfiere antes del último paso de la precipitación. Otra opción sería utilizar un reactivo precipitante diferente que no forme cristales mixtos con los iones en cuestión.

Oclusión y atrapamiento mecánico

La oclusión es un tipo de coprecipitación en la cual un compuesto queda atrapado en huecos formados durante un crecimiento rápido del cristal.

Cuando durante la formación del precipitado un cristal crece con rapidez, es posible que otros iones extraños de la capa de contra-ion se queden atrapados u *ocluidos* dentro del cristal en crecimiento. Como la sobresaturación y, por lo tanto, la velocidad de crecimiento disminuye a medida que avanza la precipitación, la cantidad de material ocluido es mayor en la parte del cristal que se forma primero.

El atrapamiento mecánico sucede cuando los cristales están muy juntos durante el crecimiento. En este caso, crecen varios cristales juntos atrapando porciones de disolución en pequeños huecos.

► Los cristales mixtos pueden formarse tanto en los precipitados coloidales como en los precipitados cristalinos, pero la oclusión y el atrapamiento mecánico están restringidos a los precipitados cristalinos.

Tanto la oclusión como el atrapamiento mecánico son mínimos cuando la velocidad de formación del precipitado es baja, es decir, en condiciones de baja sobresaturación. A menudo, la digestión ayuda mucho a reducir estos tipos de coprecipitación. Indudablemente, en la rápida disolución y precipitación que tiene lugar a la elevada temperatura de digestión, se abren los huecos y permiten que las impurezas salgan a la disolución.

Errores de coprecipitación

► La coprecipitación puede ocasionar errores positivos o negativos.

Las impurezas coprecipitadas pueden ocasionar errores positivos o negativos en un análisis. Si el contaminante no es un compuesto del ion a determinar, siempre se obtendrá un error positivo. Por tanto, un error positivo se observa siempre que el

cloruro de plata coloidal adsorbe nitrato de plata durante un análisis de cloruro. Por el contrario, cuando el contaminante sí contiene el ion que se va a determinar, se pueden obtener errores positivos o negativos. Por ejemplo, en la determinación de bario por precipitación como sulfato de bario hay oclusión de otras sales de bario. Si el contaminante ocluido es nitrato de bario, se observa un error positivo debido a que este compuesto tiene una masa molar mayor que la del sulfato de bario que se habría formado si no hubiera ocurrido la coprecipitación. Si el contaminante es cloruro de bario, el error es negativo porque su masa molar es menor que la del sulfato.

12A.6. Precipitación homogénea

La precipitación homogénea es un proceso en el cual se forma un precipitado por la generación lenta y homogénea del reactivo precipitante en la disolución.

La precipitación homogénea es una técnica en la que, mediante una reacción química lenta[5], se genera un agente precipitante en la disolución del analito. En este caso no es posible que haya exceso de reactivo local porque el agente precipitante aparece de forma gradual y homogénea en la disolución, y reacciona de inmediato con el analito. Como resultado, la sobresaturación relativa se mantiene baja durante toda la precipitación. Los precipitados formados de manera homogénea, tanto los coloidales como los cristalinos, son generalmente más adecuados para análisis que los sólidos formados por la adición directa de un reactivo precipitante.

◀ En general, los sólidos formados por precipitación homogénea tienen mayor pureza y son más fáciles de filtrar que los precipitados generados por la adición directa de un reactivo a la disolución del analito.

La urea se utiliza con frecuencia para la generación homogénea de iones hidróxido. La reacción se puede expresar mediante la ecuación

$$(H_2N)_2CO + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$

Esta hidrólisis procede con lentitud a temperaturas justo por debajo de 100 °C y requiere 1 a 2 horas para completar la precipitación. La urea es particularmente valiosa para la precipitación de hidróxidos o de sales básicas. Por ejemplo, los hidróxidos de hierro(III) y de aluminio, formados por la adición directa de una base, son masas voluminosas y gelatinosas muy contaminadas y difíciles de filtrar. Sin embargo, cuando estos mismos productos se obtienen por generación homogénea del ion hidróxido son masas densas mucho más puras que se filtran con facilidad. En la Figura 12.5 se muestran precipitados de hidróxido de aluminio que se formaron a partir de la adición directa de la base y por precipitación homogénea con urea. La precipitación homogénea de precipitados cristalinos también produce un marcado aumento del tamaño del cristal y una mayor pureza.

En la Tabla 12.1 se muestran métodos representativos que se basan en la precipitación por reactivos generados de manera homogénea.

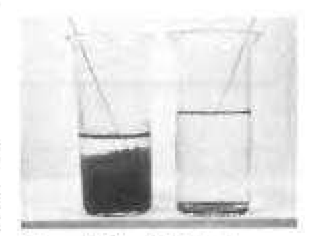


Figura 12.5. Hidróxido de aluminio formado por la adición directa de amoniaco (izquierda) y por la producción homogénea de hidróxido (derecha).

12A.7. Secado y calcinación de precipitados

Después de la filtración, el precipitado gravimétrico se calienta hasta que su masa se vuelve constante. El calentamiento elimina el disolvente y cualquier especie volátil que haya arrastrado el precipitado. Algunos precipitados también se calcinan para descomponer el sólido y formar un compuesto de composición conocida. A este nuevo compuesto se lo denomina comúnmente *forma pesable*.

[5] Para una referencia general sobre esta técnica, véase L. Gordon, M. L. Salutsky y H. H. Willard, *Precipitation from Homogeneous Solution*, Nueva York: Wiley, 1959.

TABLA 12.1
Métodos para la generación homogénea de agentes precipitantes

Agente precipitante	Reactivo	Reacción de generación	Elementos precipitados
OH^-	Urea	$(NH_2)_2CO + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
PO_4^{3-}	Fosfato de trimetilo	$(CH_3O)_3PO + 3H_2O \rightarrow 3CH_3OH + H_3PO_4$	Zr, Hf
$C_2O_4^{2-}$	Oxalato de etilo	$(C_2H_5)_2C_2O_4 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_5OH + H_2C_2O_4$	Mg, Zn, Ca
SO_4^{2-}	Sulfato de dimetilo	$(CH_3O)_2SO_2 + 4H_2O \rightarrow 2CH_3OH + SO_4^{2-} + 2H_3O^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
CO_3^{2-}	Ácido tricloroacético	$Cl_3CCOOH + 2OH^- \rightarrow CHCl_3 + CO_3^{2-} + H_2O$	La, Ba, Ra
H_2S	Tioacetamida*	$CH_3CSNH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CONH_2 + H_2S$	Sb, Mo, Cu, Cd
DMG†	Biacetilo + hidroxilamina	$CH_3COCOCH_3 + 2H_2NOH \rightarrow DMG + 2H_2O$	Ni
HOQ‡	8-Acetoxiquinolina§	$CH_3COOQ + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HOQ$	Al, U, Mg, Zn

*$CH_3{-}C({=}S){-}NH_2$

†DMG = Dimetilglioxima = $CH_3{-}C({=}N{-}OH){-}C({=}N{-}OH){-}CH_3$

‡HOQ = 8-Hidroxiquinolina = (estructura de la quinolina con OH en posición 8)

§$CH_3{-}C({=}O){-}O{-}$(8-quinolilo)

La temperatura necesaria para generar una forma pesable varía según el precipitado. En la Figura 12.6 se muestra la pérdida de masa en función de la temperatura para varios precipitados analíticos. Estos datos se obtuvieron con una termobalanza automática[6], un instrumento que registra de forma continua la masa de una sustancia a medida que se aumenta la temperatura a una velocidad constante (Figura 12.7). El calentamiento de los tres precipitados, cloruro de plata, sulfato de bario y óxido de aluminio, sólo elimina el agua y tal vez los electrolitos volátiles. Observe la gran diferencia en las temperaturas que se necesitan para producir un precipitado anhidro de masa constante. En el cloruro de plata, la humedad se elimina del todo por encima de 110 °C, pero la deshidratación del óxido de aluminio no se completa hasta que no se alcanza una temperatura superior a 1000 °C. Es interesante observar que el óxido de aluminio formado homogéneamente con urea se deshidrata por completo alrededor de 650 °C.

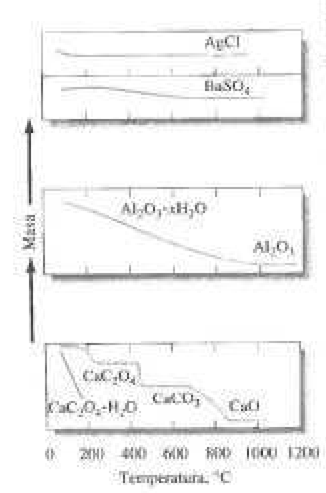


Figure 12.6 Efecto de la temperatura sobre la masa del precipitado.

La curva térmica para el oxalato de calcio es bastante más compleja que las demás de la Figura 12.6. Por debajo de 135 °C se elimina el agua no unida para formar el monohidrato $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Después, a 225 °C, este compuesto se convierte en el oxalato anhidro CaC_2O_4. El cambio repentino en la masa a unos 450 °C indica la descomposición del oxalato de calcio a carbonato de calcio y monóxido de carbono. La etapa final de la curva describe la conversión del carbonato a óxido de calcio y dióxido de carbono. Como se puede ver, el compuesto que finalmente se pesa

[6] Para una descripción de las termobalanzas, véase W. W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, 3.ª ed., Nueva York: Wiley, 1985; A. J. Paszto, en *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. Settle, ed., Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1997, Ch. 50.

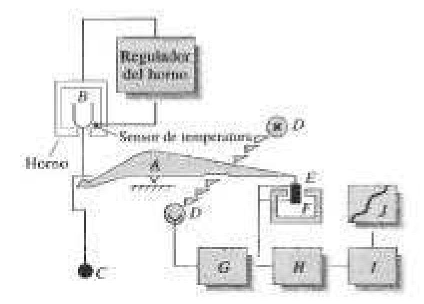


Figura 12.7. Esquema de una termobalanza: *A*: travesaño; *B*: soporte y recipiente para la muestra; *C*: contrapeso; *D*: lámpara y fotodiodos; *E*: bobina; *F*: imán; *G*: amplificador de control; *H*: calculadora de tara; *I*: amplificador, y *J*: registrador. (Cortesía de Mettler Toledo, Inc., Columbus, OH.)

en una determinación gravimétrica de calcio basada en su precipitación como oxalato, depende mucho de la temperatura de calcinación.

◄ La temperatura necesaria para deshidratar por completo un precipitado puede ser muy baja (100 °C) o muy alta (1000 °C).

12B CÁLCULOS DE LOS RESULTADOS A PARTIR DE DATOS GRAVIMÉTRICOS

Por lo general, los resultados de un análisis gravimétrico se calculan a partir de dos medidas experimentales: la masa de la muestra y la masa de un producto de composición conocida. En los ejemplos siguientes se muestra cómo se efectúan estos cálculos.

El registro de las curvas de descomposición térmica se conoce como **análisis termogravimétrico**, y las curvas de masa frente a la temperatura se denominan **termogramas**.

EJEMPLO 12.1

El contenido de calcio en una muestra de 200.0 mL de agua natural se determinó mediante la precipitación del catión como CaC_2O_4. El precipitado se filtró, se lavó y se calcinó en un crisol cuya masa, vacío, fue de 26.6002 g. La masa del crisol más CaO (56.077 g/mol) fue de 26.7134 g. Calcule la concentración de Ca (40.078 g/mol) en gramos por cada 100 mL de agua.

La masa de CaO es

$$26.7134\text{ g} - 26.6002\text{ g} = 0.1132\text{ g}$$

El número de moles de Ca es la muestra es igual al número de moles de CaO, es decir,

$$\text{cantidad de Ca} = 0.1132\text{ g CaO} \times \frac{1\text{ mol CaO}}{56.077\text{ g CaO}} \times \frac{1\text{ mol Ca}}{\text{mol CaO}}$$
$$= 2.0186 \times 10^{-3}\text{ mol Ca}$$

$$\text{Conc. de Ca} = \frac{2.0186 \times 10^{-3}\text{ mol Ca} \times 40.078\text{ g Ca/mol Ca}}{\text{muestra de 200 mL}} \times 100\text{ mL}$$
$$= 0.04045\text{ g/100 mL}$$

Tutorial en el CD-ROM: Cálculo del porcentaje de un compuesto en una muestra mediante la producción de un compuesto diferente.

EJEMPLO 12.2

Tutorial en el CD-ROM: Cálculo de los factores gravimétricos.

Para analizar un mineral de hierro se disolvió una muestra de 1.1324 g en HCl concentrado. La disolución resultante se diluyó con agua y se precipitó el hierro(III) como óxido hidratado $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ al agregarle NH_3. Después de filtrar y lavar, el residuo se calcinó a alta temperatura para producir 0.5394 g de Fe_2O_3 puro (159.69 g/mol). Calcule (a) el porcentaje de Fe (55.847 g/mol) y (b) el porcentaje de Fe_3O_4 (231.54 g/mol) en la muestra.

Para los dos apartados del problema es necesario calcular el número de moles de Fe_2O_3. Por tanto,

$$\text{candidad de } Fe_2O_3 = 0.5394 \text{ g } Fe_2O_3 \times \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{159.69 \text{ g } Fe_2O_3}$$

$$= 3.3778 \times 10^{-3} \text{ mol } Fe_2O_3$$

(a) El número de moles de Fe es el doble del número de moles de Fe_2O_3, y

$$\text{masa de Fe} = 3.3778 \times 10^{-3} \text{ mol } Fe_2O_3 \times \frac{2 \text{ mol Fe}}{\text{mol } Fe_2O_3} \times 55.847 \frac{\text{g Fe}}{\text{mol Fe}}$$

$$= 0.37728 \text{ g Fe}$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{0.37728 \text{ g Fe}}{1.1324 \text{ g de muestra}} \times 100\% = 33.32\%$$

(b) Como se muestra en la siguiente reacción ajustada, 3 moles de Fe_2O_3 son químicamente equivalentes a 2 moles de Fe_3O_4; es decir,

$$3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2$$

$$\text{masa de } Fe_3O_4 = 3.3778 \times 10^{-3} \text{ mol } Fe_2O_3 \times \frac{2 \text{ mol } Fe_3O_4}{3 \text{ mol } Fe_2O_3} \times$$

$$\times \frac{231.54 \text{ g } Fe_3O_4}{\text{mol } Fe_3O_4} = 0.52140 \text{ g } Fe_3O_4$$

$$\% \text{ } Fe_3O_4 = \frac{0.5140 \text{ g } Fe_3O_4}{1.1324 \text{ g de muestra}} \times 100\% = 46.04\%$$

EJEMPLO 12.3

Tutorial en el CD-ROM: Empleo del análisis gravimétrico para determinar el porcentaje en una mezcla.

Una muestra de 0.2356 g que *sólo* contiene NaCl (58.44 g/mol) y $BaCl_2$ (208.23 g/mol) produjo 0.4637 g de AgCl seco (143.32 g/mol). Calcule el porcentaje de cada compuesto halogenado en la muestra.

Si se supone que x es la masa en gramos de NaCl e y es la masa en gramos de $BaCl_2$, se puede escribir como primera ecuación

$$x + y = 0.2356 \text{ g de muestra}$$

(continúa)

Para obtener la masa de AgCl formada a partir de NaCl, se escribe una expresión para el número de moles de AgCl formado a partir de NaCl,

$$\text{cantidad de AgCl a partir de NaCl} = x\,\text{g NaCl} \times \frac{1\,\text{mol NaCl}}{58.44\,\text{g NaCl}} \times$$

$$\times \frac{1\,\text{mol AgCl}}{\text{mol NaCl}} = 0.017111x\,\text{mol AgCl}$$

La masa de AgCl a partir de esta fuente es

$$\text{masa de AgCl a partir de NaCl} = 0.017111x\,\text{mol AgCl} \times$$

$$\times 143.32\frac{\text{g AgCl}}{\text{mol AgCl}} = 2.4524x\,\text{g AgCl}$$

Al proceder de la misma manera se puede señalar que el número de moles de AgCl a partir de $BaCl_2$ viene dado por

$$\text{cantidad de AgCl a partir de BaCl}_2 = y\,\text{g BaCl}_2 \times \frac{1\,\text{mol BaCl}_2}{208.23\,\text{g BaCl}_2} \times$$

$$\frac{2\,\text{mol AgCl}}{\text{mol BaCl}_2} = 9.605 \times 10^{-3}y\,\text{mol AgCl}$$

$$\text{cantidad de AgCl a partir de BaCl}_2 = 9.605 \times 10^{-3}y\,\text{mol AgCl} \times$$

$$\times 143.32\frac{\text{g AgCl}}{\text{mol AgCl}} = 1.3766y\,\text{g AgCl}$$

Como 0.4637 g of AgCl proviene de los dos compuestos, se puede escribir

$$2.4524x + 1.3766y = 0.4637$$

La primera ecuación se puede volver a escribir como

$$y = 0.2356 - x$$

Al sustituir en la ecuación anterior, se tiene

$$2.4524x + 1.3766\,(0.2356 - x) = 0.4637$$

que se puede reordenar para dar

$$1.0758\,x = 0.13942$$

$$x = \text{masa de NaCl} = 0.12960\,\text{g NaCl}$$

$$\%\,\text{NaCl} = \frac{0.12956\,\text{g NaCl}}{0.2356\,\text{g de muestra}} \times 100\% = 55.01\%$$

$$\%\,\text{BaCl}_2 = 100.00\% - 55.01\% = 44.99\%$$

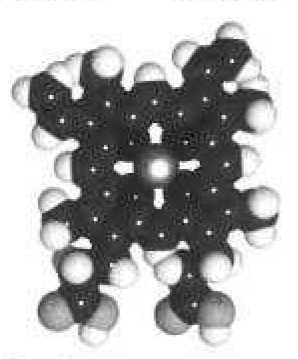
Resumen de hoja de cálculo En algunos problemas de química se tienen que resolver dos o más ecuaciones simultáneas para obtener el resultado deseado, como en el Ejemplo 12.3. En el Capítulo 6 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se estudian el método de determinantes y el método de inversión de matrices para resolver este tipo de ecuaciones. El método de matrices se utiliza para resolver un sistema de 4 ecuaciones con 4 incógnitas y se usa para confirmar los resultados del Ejemplo 12.3.

► Los métodos gravimétricos no requieren etapa de calibración o estandarización (requerida en otros procedimientos analíticos, excepto la coulombimetría) debido a que los resultados se calculan directamente a partir de los datos experimentales y las masas molares. Por consiguiente, cuando se tienen que analizar una o dos muestras, el método a elegir podría ser un procedimiento gravimétrico ya que requiere menos tiempo y esfuerzo que un procedimiento que necesite la preparación de estándares y de calibración.

12C APLICACIONES DE LOS MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

Se han desarrollado métodos gravimétricos para muchos aniones y cationes inorgánicos, así como para especies neutras, como el agua, dióxido de azufre, dióxido de carbono y yodo. También es posible determinar con facilidad diversas sustancias orgánicas mediante métodos gravimétricos. Entre los ejemplos se incluyen la lactosa en productos lácteos, salicilatos en preparados farmacéuticos, fenolftaleína en laxantes, nicotina en plaguicidas, colesterol en cereales y benzaldehído en extractos de almendras. Como puede verse, los métodos gravimétricos están entre los procedimientos analíticos de más amplia aplicación.

CH=CH$_2$ CH$_3$
H$_3$C CH=CH$_2$
N N Fe N N
H$_3$C CH$_3$
HOOCCH$_2$CH$_2$ CH$_2$CH$_2$COOH



Los quelatos son compuestos organometálicos cíclicos en los cuales el metal es parte de uno o más anillos de cinco o seis miembros. El quelato que se muestra en la figura es el hem, un componente de la hemoglobina, la molécula que transporta el oxígeno en la sangre. Observe los cuatro anillos de seis miembros que se forman con el Fe^{2+}.

12C.1. Agentes precipitantes inorgánicos

En la Tabla 12.2 se muestra una lista de agentes precipitantes inorgánicos. Estos reactivos forman generalmente con el analito sales poco solubles u óxidos hidratados. Como se puede ver en la gran variedad en de sustancias mostradas en la tabla, pocos reactivos inorgánicos son selectivos.

12C.2. Agentes reductores

En la Tabla 12.3 se muestra una una lista de varios reactivos que transforman al analito a su forma elemental pesable.

12C.3. Agentes precipitantes orgánicos

Se han desarrollado muchos reactivos orgánicos para la determinación gravimétrica de especies inorgánicas. Algunos de ellos son mucho más selectivos en sus reacciones que la mayoría de los reactivos inorgánicos que se muestran en la Tabla 12.2.

Hay dos tipos de reactivos orgánicos. Uno de ellos forma productos no iónicos poco solubles, denominados **compuestos de coordinación**; el otro forma productos en los cuales el enlace entre las especies inorgánicas y el reactivo es principalmente iónico.

Los reactivos orgánicos que forman compuestos de coordinación poco solubles contienen, por lo general, dos grupos funcionales. Cada grupo es capaz de enlazarse con un catión donando un par de electrones. Los grupos funcionales se localizan en la molécula de tal forma que, como resultado de la reacción, se forman anillos de cinco o seis miembros. Los reactivos que forman este tipo de compuestos se denominan **agentes quelatantes** y sus productos se conocen como **quelatos** (véase el Capítulo 17).

Los quelatos metálicos son relativamente no polares y, por tanto, su solubilidad en agua es baja, pero es alta en los líquidos orgánicos. A menudo, estos compuestos poseen baja densidad y son de color intenso. Dado que no se mojan

TABLA 12.2

Algunos agentes precipitantes inorgánicos

Agente precipitante	Elemento precipitado*
$NH_3(ac)$	**Be** (BeO), **Al** (Al_2O_3), **Sc** (Sc_2O_3), Cr (Cr_2O_3)†, **Fe** (Fe_2O_3), Ga (Ga_2O_3), Zr (ZrO_2), **In** (In_2O_3), Sn (SnO_2), U (U_3O_8)
H_2S	Cu (CuO)†, **Zn** (ZnO, o $ZnSO_4$), **Ge** (GeO_2), As (As_2O_3, o As_2O_5), Mo (MoO_3), Sn (SnO_2)†, Sb (Sb_2O_3, o Sb_2O_4), Bi (Bi_2S_3)
$(NH_4)_2S$	Hg (HgS), Co (Co_3O_4)
$(NH_4)_2HPO_4$	**Mg** ($Mg_2P_2O_7$), Al ($AlPO_4$), Mn ($Mn_2P_2O_7$), Zn ($Zn_2P_2O_7$), Zr ($Zr_2P_2O_7$), Cd ($Cd_2P_2O_7$), Bi ($BiPO_4$)
H_2SO_4	Li, Mn, **Sr, Cd, Pb, Ba** (todos como sulfatos)
H_2PtCl_6	K (K_2PtCl_6, o Pt), Rb (Rb_2PtCl_6), Cs (Cs_2PtCl_6)
$H_2C_2O_4$	Ca (CaO), Sr (SrO), **Th** (ThO_2)
$(NH_4)_2MoO_4$	Cd ($CdMoO_4$)†, Pb ($PbMoO_4$)
HCl	**Ag** ($AgCl$), Hg (Hg_2Cl_2), Na (como $NaCl$ a partir de alcohol butílico), Si (SiO_2)
$AgNO_3$	Cl ($AgCl$), Br ($AgBr$), I(AgI)
$(NH_4)_2CO_3$	Bi (Bi_2O_3)
NH_4SCN	Cu [$Cu_2(SCN)_2$]
$NaHCO_3$	Ru, Os, Ir (precipitados como óxidos hidratados; reducidos con H_2 hasta el estado metálico)
HNO_3	Sn (SnO_2)
H_5IO_6	Hg [$Hg_5(IO_6)_2$]
$NaCl$, $Pb(NO_3)_2$	F ($PbClF$)
$BaCl_2$	**SO_4^{2-}** ($BaSO_4$)
$MgCl_2$, NH_4Cl	**PO_4^{3-}** ($Mg_2P_2O_7$)

* En negrita se indica que el análisis gravimétrico es el método preferido para el elemento o ion. La forma pesable se indica entre paréntesis.
† Indica que el método gravimétrico se utiliza raras veces. El subrayado indica el método gravimétrico más fiable.
Fuente: W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright y J. I. Hoffman, *Applied Inorganic Analysis*. New York: Wiley, 1953.

TABLA 12.3

Algunos agentes reductores empleados en métodos gravimétricos

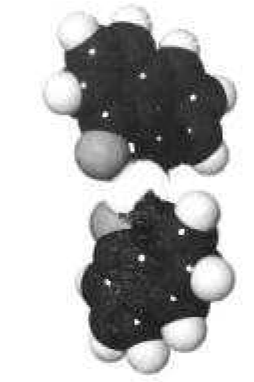
Agente reductor	Analito
SO_2	Se, Au
$SO_2 + H_2NOH$	Te
H_2NOH	Se
$H_2C_2O_4$	Au
H_2	Re, Ir
$HCOOH$	Pt
$NaNO_2$	Au
$SnCl_2$	Hg
Reducción electrolítica	Co, Ni, Cu, Zn, Ag, In, Sn, Sb, Cd, Re, Bi

con el agua, los compuestos de coordinación eliminan con facilidad su humedad a bajas temperaturas. A continuación se describen dos reactivos quelatantes de amplio uso.

8-Hidroxiquinolina (oxina)

Aproximadamente dos docenas de cationes forman quelatos poco solubles con la 8-hidroxiquinolina. La estructura del 8-hidroxiquinolato de magnesio es la típica de estos quelatos:

$$2\ (\text{8-hidroxiquinolina: OH, N}) + Mg^{2+} \rightarrow (\text{O, N} \rightarrow Mg \leftarrow \text{N, O}) + 2H^+$$



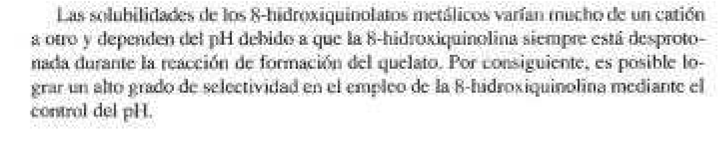
Complejo de magnesio con la 8-hidroxiquinolina.

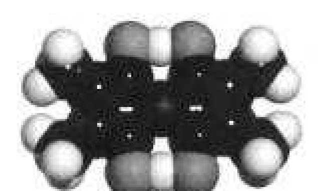
Tutorial en el CD-ROM: Realización de un análisis por medio de una agente precipitante orgánico.

Las solubilidades de los 8-hidroxiquinolatos metálicos varían mucho de un catión a otro y dependen del pH debido a que la 8-hidroxiquinolina siempre está desprotonada durante la reacción de formación del quelato. Por consiguiente, es posible lograr un alto grado de selectividad en el empleo de la 8-hidroxiquinolina mediante el control del pH.

Dimetilglioxima

La dimetilglioxima es un agente precipitante orgánico de especial especificidad. En una disolución ligeramente alcalina sólo se precipita el níquel(II). La reacción es



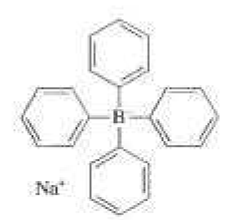


La dimetilglioxima de níquel tiene una apariencia impresionante. Como se puede ver en la lámina a color 7, su tonalidad roja es muy viva.

Este precipitado es tan voluminoso que sólo pueden manejarse adecuadamente pequeñas cantidades de níquel. También tiene una gran tendencia a ascender por las paredes del recipiente cuando se filtra y se lava. El sólido se seca apropiadamente a 110 °C y tiene la composición que indica su fórmula.

Tetrafenilborato de sodio

El tetrafenilborato de sodio, $(C_6H_5)_4B^-Na^+$, es un importante ejemplo de un reactivo precipitante orgánico que forma precipitados en forma de sales. En disoluciones frías de ácidos minerales, es un agente precipitante casi específico para iones potasio y amonio. La composición de los precipitados es estequiométrica, y contienen un mol de iones potasio o amonio por cada mol de iones tetrafenilborato; estos compuestos iónicos se filtran con facilidad y pueden llevarse a masa constante entre 105 °C y 120 °C. Sólo interfieren en mercurio(II), rubidio y cesio, por lo que deben eliminarse en un tratamiento previo.



Tetrafenilborato de sodio.

12C.4. Análisis de grupos funcionales orgánicos

Existen varios reactivos que reaccionan selectivamente con ciertos grupos funcionales, por lo que pueden utilizarse para la determinación de la mayor parte de los compuestos que contienen estos grupos. En la Tabla 12.4 se muestra una lista de reactivos gravimétricos para grupos funcionales. Muchas de las reacciones que se muestran también se pueden emplear en determinaciones volumétricas y espectrofotométricas.



Modelo molecular de tetrafenilborato de sodio.

12C.5. Gravimetría por volatilización

Los dos métodos gravimétricos más comunes basados en la volatilización son los que se emplean para la determinación de agua y dióxido de carbono.

TABLA 12.4

Métodos gravimétricos para grupos funcionales orgánicos

Grupo funcional	Base del método	Reacción y producto pesado*
Carbonilo	Masa del precipitado con 2,4-dinitrofenilhidracina	$RCHO + H_2NNHC_6H_3(NO_2)_2 \rightarrow$ $R{-}CH = NNHC_6H_3(NO_2)_2(s) + H_2O$ (RCOR' reacciona de manera similar)
Carbonilo aromático	Masa de CO_2 formada a 230 °C en quinolina; CO_2 destilado, absorbido y pesado	$ArCHO \xrightarrow[CuCO_3]{230\,°C} Ar + CO_2(g)$
Metoxilo y etoxilo	Masa de AgI formado después de la destilación y descomposición de CH_3I o C_2H_5I	$ROCH_3 + HI \rightarrow ROH + CH_3I$; $RCOOCH_3 + HI \rightarrow RCOOH + CH_3I$; $ROC_2H_5 + HI \rightarrow ROH + C_2H_5I$ } $CH_3I + Ag^+ + H_2O \rightarrow AgI(s) + CH_3OH$
Nitro aromático	Pérdida de masa de Sn	$RNO_2 + \frac{3}{2}Sn(s) + 6H^+ \rightarrow RNH_2 + \frac{3}{2}Sn^{4+} + 2H_2O$
Azo	Pérdida de masa de Cu	$RN = NR' + 2Cu(s) + 4H^+ \rightarrow RNH_2 + R'NH_2 + 2Cu^{2+}$
Fosfato	Masa de la sal de Ba	$ROP(=O)(OH)_2 + Ba^{2+} \rightarrow ROP(=O)O_2Ba(s) + 2H^+$
Ácido sulfámico	Masa de $BaSO_4$ después de la oxidación con HNO_2	$RNHSO_3H + HNO_2 + Ba^{2+} \rightarrow ROH + BaSO_4(s) + N_2 + 2H^+$
Ácido sulfínico	Masa de Fe_2O_3 después de la calcinación del sulfinato de Fe(III)	$3ROSOH + Fe^{3+} \rightarrow (ROSO)_3Fe(s) + 3H^+$; $(ROSO)_3Fe \xrightarrow[O_2]{} CO_2 + H_2O + SO_2 + Fe_2O_3(s)$

*La sustancia que se pesa aparece subrayada.

En muchos materiales el agua se destila cuantitativamente por calentamiento. En la determinación directa, el vapor de agua se recoge sobre algún sólidos desecante, y se determina su masa a partir de la ganancia de masa de este último. El método indirecto, en el cual la cantidad de agua se determina por la pérdida de masa de la muestra durante el calentamiento, es menos satisfactorio, ya que se tiene que suponer que el agua es el único componente que se volatiliza. En muchos casos esta suposición no es correcta debido a que muchas sustancias se descomponen al calentar, con el consecuente cambio de masa, independientemente de la presencia de agua. No obstante, el método indirecto se usa ampliamente en la determinación de agua en productos comerciales. Por ejemplo, se puede adquirir un instrumento semiautomático para la determinación de humedad en granos de cereales. Consiste en una balanza de plataforma en la que se calienta una muestra de 10 g por medio de una lámpara infrarroja. El porcentaje de humedad se lee directamente.

◄ Varios fabricantes ofrecen instrumentos automáticos para la determinación rutinaria de agua en productos agrícolas y comerciales.

Un ejemplo de un procedimiento gravimétrico en el que se requiere la volatilización de dióxido de carbono es la determinación del contenido de carbonato ácido de sodio en las tabletas de un antiácido. En este caso, se trata una muestra pesada de tabletas finamente pulverizadas con ácido sulfúrico diluido para convertir el hidrógeno carbonato de sodio en dióxido de carbono:

$$NaHCO_3(ac) + H_2SO_4(ac) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l) + NaHSO_4(ac)$$

Como se muestra en la Figura 12.8, esta reacción se lleva a cabo en un matraz conectado a un tubo de absorción previamente pesado, que contiene como absorbente Ascarita II[7], la cual consiste en hidróxido de sodio absorbido en un silicato no fibroso. Este material retiene dióxido de carbono según la reacción

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

[7] Thomas Scientific, Swedesboro, NJ.

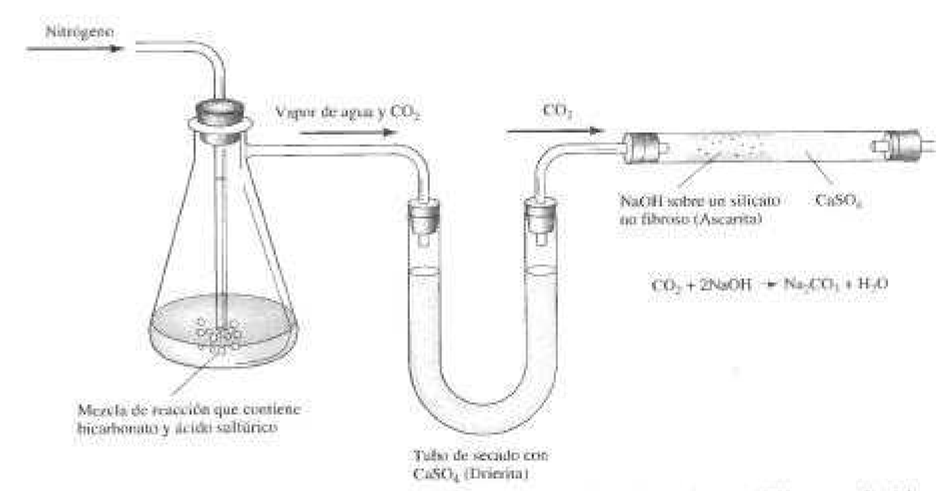


Figura 12.8. Aparato para determinar el contenido de carbonato ácido de sodio en tabletas de un antiácido, por medio del procedimiento de volatilización gravimétrica.

El tubo de absorción también debe contener un desecante para evitar la pérdida del agua producida en la reacción.

Los sulfuros y sulfitos también se pueden determinar por volatilización. El sulfuro de hidrógeno o el dióxido de azufre liberados de una muestra después del tratamiento con ácido se recogen en un absorbente adecuado.

El método clásico para la determinación de carbono e hidrógeno en los compuestos orgánicos es un procedimiento gravimétrico de volatilización, en el cual los productos de la combustión (H_2O y CO_2) se recogen selectivamente en absorbentes previamente pesados. El parámetro analítico es el aumento en la masa.

WWWWWWWWW

TAREA EN INTERNET

Use el navegador para conectarse a **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, seleccione Web Works. Localice la sección del Capítulo 12 y haga clic en el vínculo a los artículos sobre análisis clásico de C. M. Beck. En estos artículos, originalmente publicados en la bibliografía científica[8], Beck hace una fuerte defensa para recuperar los métodos clásicos de análisis. ¿Cuál es la definición de Beck para análisis clásico? ¿Por qué Beck sostiene que debe conservarse el análisis clásico en esta época de instrumentos automatizados y computerizados? ¿Qué solución propone para el problema del cada vez menor número de analistas clásicos cualificados? Proporcione tres razones de por qué, desde el punto de vista de Beck, debe conservarse el análisis clásico.

[8] C. M. Beck, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*(20), 993A-1003A, y C. M. Beck, *Metrologia*, **1997**, *34*(1), 19-30.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

12.1. Explique la diferencia entre
*(a) un precipitado coloidal y un precipitado cristalino.
(b) el método gravimétrico de precipitación y el método gravimétrico de volatización.
*(c) precipitación y coprecipitación.
(d) peptización y coagulación de un coloide.
*(e) oclusión y formación de critales mixtos.
(f) nucleación y crecimiento de partícula.

12.2. Defina
*(a) digestión.
(b) adsorción.
*(c) reprecipitación.
(d) precipitación homogénea.
*(e) capa de contra-ion.
(f) agua madre.
*(g) sobresaturación.

*12.3. ¿Cuáles son las características estructurales de un agente quelatante?

12.4. ¿Cómo puede variarse la sobresaturación relativa durante la formación de un precipitado?

*12.5. Una disolución acuosa contiene $NaNO_3$ y KBr. El ion bromuro se precipita como AgBr por la adición de $AgNO_3$. Después de agregarse un exceso de reactivo precipitante,
(a) ¿cuál es la carga en la superficie de las partículas coloidales coaguladas?
(b) ¿cuál es el origen de la carga?
(c) ¿qué iones predominan en la capa de contra-ion?

12.6. Recomiende un método para la precipitación homogénea de Ni^{2+} como NiS.

*12.7. ¿Qué es la peptización y cómo se evita?

12.8. Sugiera un método de precipitación para la separación de K^+ de los iones Na^+ y Li^+.

12.9. Escriba una ecuación que muestre cómo se puede convertir la masa de la sustancia buscada en la masa de la sustancia pesada de la derecha.

Buscada	Pesada	Buscada	Pesada
*(a) SO_3	$BaSO_4$	(f) $MnCl_2$	Mn_3O_4
(b) Mg	$Mg_2P_2O_7$	(g) Pb_3O_4	PbO_2
*(c) In	In_2O_3	(h) $U_2P_2O_{11}$	P_2O_5
(d) K	K_2PtCl_6	*(i) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	B_2O_3
*(e) CuO	$Cu_2(SCN)_2$	(j) Na_2O	†

†$NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 6H_2O$

*12.10. El tratamiento de una muestra impura de 0.2500 g de cloruro de potasio con un exceso de $AgNO_3$ da como resultado la formación de of 0.2912 g de AgCl. Calcule el porcentaje de KCl en la muestra.

12.11. El aluminio presente en una muestra impura de 0.910 g de sulfato de amonio y aluminio se precipitó con amoniaco acuoso como $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ hidratado. Se filtró el precipitado y se calcinó a 1000 °C para formar Al_2O_3 anhidro, cuyo peso fue de 0.2001 g. Exprese los resultados de este análisis en términos de
(a) % $NH_4Al(SO_4)_2$.
(b) % Al_2O_3.
(c) % Al.

*12.12. ¿Qué masa de $Cu(IO_3)_2$ se puede obtener a partir de 0.500 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$?

12.13. ¿Qué masa de KIO_3 se necesita para convertir en Cu (IO_3) el cobre presente en 0.2000 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ to $Cu(IO_3)_2$?

*12.14. ¿Qué masa de AgI puede obtenerse a partir de una muestra de 0.512 g que tiene 20.1% de AlI_3?

12.15. Entre los precipitados utilizados en la determinación gravimétrica de uranio se encuentran $Na_2U_2O_7$ (634.0 g/mol), $(UO_2)_2P_2O_7$ (714.0 g/mol) y $V_2O_5 \cdot 2UO_3$ (753.9 g/mol). ¿Cuál de estas formas pesables proporciona la mayor masa de precipitado a partir de una determinada cantidad de uranio?

12.16. Una muestra de 0.8102 g de $Al_2(CO_3)_3$ impuro se descompuso con HCl; el CO_2 liberado se recogió sobre óxido de calcio y se comprobó que pesaba 0.0515 g. Calcule el porcentaje de alumnio en la muestra.

12.17. El sulfuro de hidrógeno contenido en una muestra de 75.0 g de petróleo crudo se eliminó por destilación y se recogió en una disolución de $CdCl_2$. El CdS precipitado se filtró, se lavó y se calcinó hasta $CdSO_4$. Calcule el porcentaje de H_2S en la muestra si se recuperaron 0.117 g de $CdSO_4$.

*12.18. Una muestra de 0.2121 g de un compuesto orgánico se quemó en una corriente de oxígeno, y el CO_2 producido se recogió en una disolución de hidróxido de bario. Calcule el porcentaje de carbono en la muestra si se formaron 0.6006 g de $BaCO_3$.

12.19. Una muestra de 5.000 g de un pesticida se descompuso con sodio metálico en alcohol y el ion cloruro liberado se precipitó como AgCl. Exprese el resultado de este análisis en función del porcentaje de DDT ($C_{14}H_9Cl_5$) en base a la recuperación de 0.1606 g de AgCl.

*12.20. El mercurio contenido en una muestra de 0.8142 g se precipitó con un exceso de ácido paraperyódico, H_5IO_6:

$$5Hg^{2+} + 2H_5IO_6 \rightarrow Hg_5(IO_6)_2 + 10H^+$$

El precipitado se filtró, se lavó para eliminar el agente precipitante y se secó; se recuperaron 0.4114 g. Calcule el porcentaje de Hg_2Cl_2 en la muestra.

12.21. El yoduro de una muestra que también contiene cloruro se convirtió en yodato por medio del tratamiento con un exceso de bromo:

$$3H_2O + 3Br_2 + I^- \rightarrow 6Br^- + IO_3^- + 6H^+$$

El bromo que no reaccionó se eliminó por ebullición; después se agregó un exceso de iones bario para precipitar el yodato:

$$Ba^{2+} + 2IO_3^- \rightarrow Ba(IO_3)_2$$

En el análisis de una muestra de 1.97 g se recuperaron 0.0612 g de yodato de bario. Exprese los resultados de este análisis en porcentaje de yoduro de potasio.

*12.22. Es posible determinar el nitrógeno amoniacal si se trata la muestra con ácido cloroplatínico; el producto, cloropatinato de amonio, es ligeramente soluble:

$$H_2PtCl_6 + 2NH_4^+ \rightarrow (NH_4)_2PtCl_6 + 2H^+$$

El precipitado se descompone por calcinación, formando platino metálico y productos gaseosos:

$$(NH_4)_2PtCl_6 \rightarrow Pt(s) + 2Cl_2(g) + 2NH_3(g) + 2HCl(g)$$

Calcule el porcentaje de amoniaco en una muestra si 0.2115 g produce 0.4693 g de platino.

12.23. Una porción de 0.6447 g de dióxido de manganeso se agregó a una disolución ácida en la que se habían disuelto 1.1402 g de una muestra que contenía cloruro. Como consecuencia de la siguiente reacción se desprendió cloro:

$$MnO_2(s) + 2Cl^- + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2(g) + 2H_2O$$

Después de completarse la reacción, se recogió por filtración el exceso de MnO_2, se lavó y se pesó, y se recuperaron 0.3521 g. Exprese los resultados de este análisis en función del porcentaje de cloruro de aluminio.

*12.24. Se va a analizar una serie de muestras de sulfato por precipitación en forma de $BaSO_4$. Si se sabe que el contenido de sulfato en las muestras oscila entre 20 y 55%, ¿qué masa mínima de muestra se debe tomar para asegurar que la masa del precipitado formado no sea menor de 0.200 g? ¿Qué peso máximo de precipitado será de esperar si se toma esta cantidad de muestra?

12.25. La adición de dimetilglioxima, $H_2C_4H_6O_2N_2$, a una disolución que contiene iones níquel(II) forma un precipitado:

$$Ni^{2+} + 2H_2C_4H_6O_2N_2 \rightarrow 2H^+ + Ni(HC_4H_6O_2N_2)_2$$

La dimetilglioxima de níquel es un precipitado voluminoso poco adecuado para manipularse en cantidades mayores de 175 mg. La cantidad de níquel en un tipo de aleación magnética permanente oscila entre 24 y 35%. Calcule la máxima cantidad de muestra que debe tomarse cuando se analicen estas aleaciones para determinar su contenido de níquel.

*12.26. La eficiencia de un cierto catalizador depende en gran medida de su contenido de circonio. La materia prima de esta preparación se recibe en lotes que dan en los ensayos entre 68 y 84% $ZrCl_4$. Es posible hacer un análisis rutinario basado en la precipitación de AgCl, estableciendo de antemano que la única fuente de iones cloruro es el $ZrCl_4$ de la muestra.

(a) ¿Qué masa de muestra se debe tomar para asegurar que el precipitado de AgCl pese por lo menos 0.400 g?
(b) Si se utiliza esta masa de muestra, ¿cuál es el peso máximo de AgCl que se esperaría obtener en este análisis?
(c) Para simplificar los cálculos, ¿qué masa de muestra debería tomarse para que el porcentaje de $ZrCl_4$ supere en un factor de 100 a la masa de AgCl producido?

12.27. Una muestra de 0.8720 g de una mezcla que consiste únicamente en bromuro de sodio y bromuro de potasio produjo 1.505 g de bromuro de plata. ¿Cuáles son los porcentaje de las dos sales en la muestra?

*12.28. Una muestra de 0.6407 g que contiene iones cloruro y yoduro produjo un precipitado de haluro de plata con un peso de 0.4430 g. Posteriormente, este precipitado se calentó fuertemente en una corriente de Cl_2 gaseoso para convertir el AgI en AgCl; al final del tratamiento, el peso del precipitado fue de 0.3181 g. Calcule el porcentaje de cloruro y de yoduro en la muestra.

12.29. El fósforo presente en una muestra de 0.1969 g se precipitó como $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, que es ligeramente soluble. Este precipitado se filtró, se lavó y después se volvió a disolver en ácido. La disolución resultante se trató con un exceso de Pb^{2+}, formándose 0.2554 g de $PbMoO_4$. Exprese los resultados de este análisis en porcentaje de P_2O_5.

*12.30. ¿Cuántos gramos de CO_2 se desprenden de una muestra de 1.500 g que contiene 38.0% en peso de $MgCO_3$ y 42.0% en peso de K_2CO_3?

12.31. Una muestra de 6.881 g que contiene cloruro de magnesio y cloruro de sodio se disolvió en suficiente agua para formar 500 mL de disolución. El análisis del contenido de cloruro en una alícuota de 50.0 mL dio como resultado la formación de 0.5923 g de AgCl. En otra alícuota de 50.0 mL se precipitó magnesio como $MgNH_4PO_4$; por calcinación se obtuvieron 0.1796 g de $Mg_2P_2O_7$. Calcule el porcentaje de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y de NaCl en la muestra.

*12.32. Una porción de 50.0 mL de una disolución que contiene 0.200 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ se mezcla con 50.0 mL de una disolución que contiene 0.300 g de $NaIO_3$. Suponga que la solubilidad de $Ba(IO_3)_2$ en agua es despreciable, y calcule
(a) la masa del $Ba(IO_3)_2$ precipitado.
(b) la masa del compuesto que no reaccionó y quedó en la disolución.

12.33. Cuando una porción de 100.0 mL de una disolución que contiene 0.500 g de $AgNO_3$ se mezcla con 100.0 mL de una disolución que contiene 0.300 g de K_2CrO_4, se forma un precipitado rojo brillante de Ag_2CrO_4.
(a) Si se supone que la solubilidad de Ag_2CrO_4 es despreciable, calcule la masa del precipitado.
(b) Calcule la masa del componente que no reaccionó y que quedó en disolución.

12.34. **Problema de alto grado de dificultad.** Cuando aumenta mucho la concentración de ciertos productos químicos en la orina se forma cálculos en las vías urinarias. Los cálculos renales más comunes se forman a partir del calcio y del oxalato. Se sabe que el magnesio inhibe la formación de los cálculos renales.

(a) La solubilidad del oxalato de calcio (CaC_2O_4) en la orina es 9×10^{-5} M. ¿Cuál es el producto de solubilidad, K_{ps}, de CaC_2O_4 en la orina?
(b) La solubilidad del oxalato de magnesio (MgC_2O_4) en la orina es 0.0093 M. ¿Cuál es el producto de solubilidad K_{ps}, de MgC_2O_4 en la orina?
(c) La concentración de calcio en la orina es aproximadamente de 5 mM. ¿Cuál es la concentración máxima de oxalato que puede tolerarse para que no precipite CaC_2O_4?
(d) El pH de la orina del Sujeto A fue de 5.9. ¿Qué fracción de oxalato total, c_T, stá presente como ion oxalato, $C_2O_4^{2-}$, al pH de 5.9? Los valores de K_a para el ácido oxálico en la orina son los mismos que en agua. *Sugerencia:* calcule la relación $[C_2O_4^{2-}]/c_T$ a un pH de 5.9.
(e) Si la concentración total de oxalato en la orina del Sujeto A fue 15.0 mM, ¿precipitará oxalato de calcio?
(f) La orina del Sujeto A no muestra, en realidad, indicios de presencia de cristales de oxalato de calcio. Proponga una explicación lógica para esta observación.
(g) ¿Por qué el magnesio inhibe la formación de cristales de CaC_2O_4?
(h) ¿Por qué a los pacientes con cálculos renales de CaC_2O_4 se les aconseja que tomen gran cantidad de agua?
(i) El calcio y el magnesio de una muestra de orina precipitaron como oxalatos. La mezcla de precipitados de CaC_2O_4 y MgC_2O_4 se analizó mediante un procedimiento termogravimétrico. la mezcla de precipitados se calentó para formar $CaCO_3$ y MgO. Esta segunda mezcla pesó 0.0433 g. Después de la calcinación para formar CaO y MgO, el sólido obtenido pesó 0.0285 g. ¿Cuál es la masa en Ca en la muestra original?

CAPÍTULO 13

Valoraciones: Valoración por precipitación

Las valoraciones son ampliamente utilizadas en química analítica para la determinación de ácidos, bases, oxidantes, reductores, iones metálicos, proteínas y muchas otras especies. Las valoraciones o titulaciones se basan en una reacción entre el analito y un reactivo patrón, conocido como valorante. La reacción tiene una estequiometría conocida y reproducible. En una valoración, se determina el volumen o masa del valorante necesario para reaccionar esencialmente de manera completa con el analito y se emplea dicho volumen para obtener la cantidad de analito. En esta figura se muestra una valoración volumétrica, en la cual la disolución patrón se añade desde una bureta y la reacción transcurre en un matraz Erlenmeyer. En algunas valoraciones, denominadas valoraciones culombimétricas, se mide la cantidad de carga necesaria para consumir totalmente el analito. En todas las valoraciones, el punto de equivalencia química, denominado experimentalmente punto final, se detecta por el cambio de color de un indicador o un cambio en la respuesta de un instrumento.

En este capítulo se describen los principios en los que se basan las valoraciones y los cálculos implicados en ellas. También se introducen las curvas de valoración, las cuales son una representación del progreso de la valoración. El proceso de valoración se ilustra con reacciones que implican la formación de precipitados.



Charles D. Winters

Las valoraciones incluyen a un numeroso y poderoso grupo de procedimientos cuantitativos que se basan en la medida de la cantidad de un reactivo de concentración conocida, que es consumido por un analito. Las ***valoraciones volumétricas*** *consisten en la medida del volumen de una disolución de concentración conocida necesario para reaccionar completamente con el analito. Las* ***valoraciones gravimétricas*** *difieren únicamente en que se mide la masa del reactivo en lugar de volumen. En las* ***valoraciones culombimétricas***, *el «reactivo» es una corriente constante de magnitud conocida que consume el analito; en este caso, lo que se mide es el tiempo necesario (y, por tanto, la carga total) para completar la reacción electroquímica.*

En este capítulo se proporciona material introductorio aplicable a todos los métodos de análisis por valoración, empleando la valoración por precipitación para ilustrar los diversos aspectos teóricos del proceso. Los Capítulos 14, 15 y 16 están dedicados a los distintos tipos de valoraciones por neutralización, en las que el analito y los valorantes experimentan reacciones ácido-base. El Capítulo 17 proporciona información sobre las valoraciones que implican reacciones de formación de complejos. Estos métodos son de particular importancia para la determinación de diversos cationes. Por último, los Capítulos 18 y 19 se dedican a los métodos volumétricos en los que la reacción analítica implica la transferencia de electrones. Estos métodos se denominan comúnmente ***valoraciones redox***. *En capítulos posteriores se analizan algunos métodos adicionales de valoración, como las* ***valoraciones amperométricas***, *en la Sección 23B.4, y las* ***valoraciones espectrofotométricas***, *en la Sección 26A.4.*

En las **valoraciones** se incluye a un grupo de métodos analíticos que se basan en la determinación de la cantidad de un reactivo de concentración conocida necesaria para reaccionar por completo con el analito. El reactivo puede ser una disolución patrón de un compuesto químico o una corriente eléctrica de magnitud conocida.

Las valoraciones volumétricas son un tipo de valoraciones en las que lo que se mide es el volumen de un reactivo patrón.

La valoraciones culombimétricas son una variante en las que lo que se mide es la cantidad de carga en culombios requerida para completar una reacción con el analito.

13A ALGUNOS TÉRMINOS USADOS EN MÉTODOS VOLUMÉTRICOS[1]

Una **disolución patrón** es un reactivo de concentración conocida con exactitud que se usa en las valoraciones.

La **valoración** es un proceso en el que se agrega un reactivo patrón a una disolución del analito hasta que se considera completa la reacción entre el analito y el reactivo.

La **valoración por retroceso** es un proceso en el cual el exceso de una disolución patrón empleada para consumir un analito se determina por valoración con una segunda disolución patrón. Las valoraciones por retroceso suelen ser necesarias cuando la velocidad de reacción entre el analito y el reactivo es lenta o cuando la disolución patrón carece de estabilidad.

El **punto de equivalencia** es aquel en el que la cantidad de reactivo patrón añadido equivale exactamente a la del analito.

El **punto final** en una valoración es aquél en el que ocurre un cambio físico relacionado con la condición de equivalencia química.

En los métodos volumétricos, el **error de valoración** E_t viene dado por:

$$E_t = V_{eq} - V_{eq}$$

donde V_{eq} es el volumen real de reactivo necesario para alcanzar el punto final, y V_{eq}, el volumen teórico para llegar al punto de equivalencia.

Una **disolución patrón** (o **valorante patrón**) es un reactivo de concentración conocida que se usa para llevar a cabo una valoración. La **valoración** se lleva a cabo agregando lentamente la disolución patrón desde una bureta, u otro material dispensador de líquidos, a una disolución de analito hasta que la reacción entre los dos se juzga como completa. El volumen o masa del reactivo necesario para completar la reacción se determina por diferencia entre las lecturas inicial y final. El proceso de valoración volumétrica se ilustra en la Figura 13.1.

En ocasiones, es necesario añadir un exceso del valorante patrón y luego determinar tal exceso mediante una **valoración por retroceso**, con un segundo valorante patrón. Por ejemplo, la cantidad de fosfato en una muestra se podría determinar agregando un exceso medido de patrón de nitrato de plata a una disolución de la mezcla, lo que llevaría a la formación de fosfato de plata insoluble:

$$3Ag^+ + PO_4^{3-} \rightarrow Ag_3PO_4(s)$$

Después, el exceso de nitrato de plata se valora por retroceso con una disolución patrón de tiocianato de potasio:

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s)$$

En este caso, la cantidad de nitrato de plata es químicamente equivalente a la del ion fosfato más la de tiocianato empleada en la valoración por retroceso.

13A.1. Puntos de equivalencia y puntos finales

El **punto de equivalencia** de una valoración es un punto teórico que se alcanza cuando la cantidad de valorante añadido es químicamente equivalente a la cantidad de analito en la muestra. Por ejemplo, el punto de equivalencia en la valoración del cloruro de sodio con nitrato de plata ocurre después de añadir exactamente 1 mol del ion plata por cada mol de ion cloruro en la muestra. Se llega al punto de equivalencia en la valoración de ácido sulfúrico con hidróxido de sodio tras introducir 2 moles del álcali por cada mol del ácido.

Resulta imposible determinar experimentalmente el punto de equivalencia de una valoración. En su lugar, únicamente se puede estimar su posición al observar el cambio físico relacionado con la condición de equivalencia. Este cambio se llama **punto final** de la valoración. Se debe hacer todo lo posible para asegurar que cualquier diferencia de volumen o masa entre el punto de equivalencia y el punto final sea pequeña. Sin embargo, tales diferencias existen como consecuencia de las limitaciones en los cambios físicos y en nuestra capacidad para observarlos. La diferencia de volumen o masa entre el punto de equivalencia y el punto final es el **error de valoración**.

Es muy común agregar **indicadores** a la disolución del analito para producir un cambio físico observable (punto final) en el punto de equivalencia o cerca de él. Los cambios de gran magnitud en la concentración relativa del analito o del valorante ocurren en la región del punto de equivalencia. Estos cambios de concentración hacen que se modifique el aspecto del indicador. Entre los cambios típicos de indicadores se incluyen la

[1] Para un análisis detallado de los métodos volumétricos véase J. I. Watters, en *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff y P. J. Elving, Eds., parte I, vol. 11, Capítulo 114, Nueva York: Wiley, 1975.



Montaje típico para llevar a cabo una valoración. El aparato consiste en una bureta, un soporte y pinza para bureta con una base de porcelana blanca, que proporciona un fondo apropiado para observar los cambios del indicador, y un matraz Erlenmeyer de boca ancha que contiene un volumen conocido con exactitud de la disolución a valorar. Generalmente, la disolución se vierte en el matraz empleando una pipeta, como se muestra en la Figura 2.22.



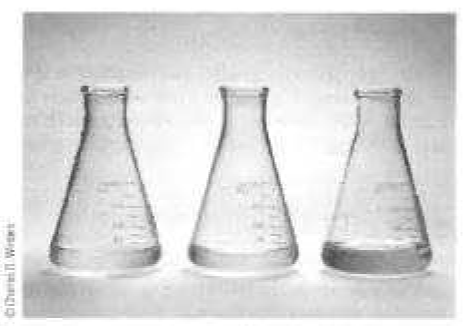
Detalles de las graduaciones de la bureta. Normalmente, la bureta se llena con la disolución del valorante hasta 1 o 2 mL por debajo del cero en la parte superior. El volumen inicial de la bureta se lee en el ±0.01 mL más cercano. El punto de referencia en el menisco y la posición adecuada del ojo para la lectura se muestran en la Figura 2.21.



Antes de iniciar la valoración. La disolución a valorar, un ácido en este caso, se coloca en el matraz y se agrega el indicador como se muestra en la fotografía. El indicador en el ejemplo es la fenolftaleína, que se torna rosa en disoluciones alcalinas.



Durante la valoración. El valorante se añade al matraz mientras se agita hasta que persista el color del indicador. En la región inicial de la valoración, el valorante se podría agregar bastante rápido, pero al acercarse al punto final, se agregan porciones cada vez más pequeñas; en el punto final, menos de media gota de valorante debe hacer que el indicador cambie de color.



Punto final de la valoración. Se alcanza el punto final cuando se percibe el más leve color rosa permanente de fenolftaleína. El matraz de la izquierda muestra la valoración menos de media gota antes del punto final; el matraz del medio muestra el punto final. En este punto se hace la lectura final de la bureta, y el volumen de álcali vertido en la valoración se calcula por diferencia entre las lecturas inicial y final de la bureta. El matraz de la derecha muestra qué ocurre cuando se añade un leve exceso de base a la mezcla de valoración. La disolución adquiere un color rosa intenso, indicativo de que se ha rebasado el punto final. El cambio de color en el punto final es mucho más fácil de ver en la lámina de color 9 que en esta versión en blanco y negro.

Figura 13.1 El proceso de valoración.

aparición o desaparición de un color, cambio de color, o aparición o desaparición de turbidez. Como ejemplo, el indicador que se emplea en la valoración por precipitación del ion plata con tiocianato de potasio es una pequeña cantidad de cloruro férrico, que reacciona con los iones tiocianato y genera un color rojo. La reacción del indicador es:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow \underset{rojo}{FeSCN^{2+}}$$

En muchos casos se utilizan instrumentos para detectar el punto final. Los instrumentos responden a propiedades de la disolución que se modifican de una manera característica durante la valoración. Los colorímetros, turbidímetros, monitores de temperatura, refractómetros, voltímetros y medidores de corriente y de conductividad son algunos de estos instrumentos.

13A.2. Patrones primarios

Un **patrón primario** es un compuesto de elevada pureza que sirve como material de referencia para los métodos de análisis basados en valoraciones.

Un **patrón primario** es un compuesto de elevada pureza que sirve como material de referencia en valoraciones gravimétricas y volumétricas. La exactitud del método depende sobre todo de las propiedades de este compuesto. Los requisitos más importantes para un patrón primario son los siguientes:

1. Alto grado de pureza. Debe contarse con métodos establecidos para confirmar la pureza.
2. Estabilidad atmosférica.
3. Ausencia de agua de hidratación, para que la composición del sólido no cambie con las variaciones de humedad.
4. Coste moderado.
5. Solubilidad razonable en el medio de valoración.
6. Masa molar razonablemente grande de modo que se minimice el error relativo al pesar el patrón.

Hay muy pocos compuestos que cumplan o se aproximen a estos criterios, y sólo se dispone comercialmente de un número limitado de patrones primarios. En consecuencia, deben usarse compuestos menos puros en vez del estándar primario. La pureza de este **patrón secundario** debe establecerse mediante un análisis minucioso.

Un **patrón secundario** es un compuesto cuya pureza se ha establecido mediante análisis químicos y que sirve como material de referencia en los métodos de análisis por valoración.

13B DISOLUCIONES PATRÓN

Las disoluciones patrón desempeñan una función principal en todos los métodos de análisis por valoración. Por ello, es necesario considerar cuáles son las propiedades deseables para estas disoluciones, cómo se preparan y cómo se expresan sus concentraciones. La disolución patrón ideal para una valoración:

1. será suficientemente estable de modo que sea necesario determinar su concentración sólo una vez;
2. reaccionará rápidamente con el analito para que se minimice el tiempo requerido entre adiciones del reactivo;
3. reaccionará de manera más o menos completa con el analito de modo que se obtengan puntos finales satisfactorios, y
4. experimentará una reacción selectiva con el analito que se puede describir mediante una ecuación ajustada.

Los reactivos que satisfacen a la perfección estos requisitos son pocos.

La exactitud de una valoración no es mayor que la de la concentración de la disolución patrón empleada en la valoración. Para establecer la concentración de

estas disoluciones se usan dos métodos básicos. El primero es el **método directo**, en el que una cantidad de un patrón primario pesada cuidadosamente se disuelve en un disolvente apropiado y se diluye hasta un volumen conocido con exactitud en un matraz volumétrico. El segundo es la **estandarización**, en la que el valorante a estandarizar se utiliza para valorar: (1) una cantidad pesada de un patrón primario; (2) una cantidad pesada de un patrón secundario, o (3) un volumen medido de otra disolución estándar. Un valorante que se estandariza con un patrón secundario u otra disolución patrón a veces se denomina **disolución patrón secundaria**. La concentración de una disolución patrón secundaria está sujeta a una mayor incertidumbre que la de una disolución de un patrón primario. Así, en la medida de lo posible, será mejor preparar las disoluciones por el método directo. Sin embargo, muchos reactivos carecen de las propiedades requeridas para ser un patrón o estándar primario y, por consiguiente, deben ser estandarizados.

En una **estandarización**, se determina la concentración de una disolución volumétrica al valorarla frente una cantidad medida cuidadosamente de un patrón primario o secundario o frente a un volumen conocido con exactitud de otra disolución patrón.

13C CÁLCULOS VOLUMÉTRICOS

Como se indica en la Sección 4B.1, la concentración de las disoluciones se expresa de diversas maneras. Para las disoluciones estándar empleadas en valoraciones, por lo general se usa la **molaridad** c o la **normalidad** c_N. El primer término expresa el número de moles de reactivo contenido en un litro de disolución, y el segundo expresa el número de **equivalentes** de reactivo en el mismo volumen.

En este libro los cálculos volumétricos se basan sólo en la molaridad y las masas molares. En el Apéndice 6 se incluye un análisis de cómo se llevan a cabo los cálculos volumétricos con base en normalidad y pesos equivalentes, ya que es posible encontrar estos términos y sus usos en la bibliografía industrial y de ciencias de la salud.

13C.1. Algunas relaciones algebraicas útiles

Muchos cálculos volumétricos se basan en dos pares de ecuaciones sencillas que se derivan de las definiciones de milimol, mol y concentración molar. En el caso de la especie química A, se escribiría:

$$\text{cantidad A (mmol)} = \frac{\text{masa A (g)}}{\text{masa milimolar A (g/mmol)}} \quad (13.1)$$

$$\text{cantidad A (mol)} = \frac{\text{masa A (g)}}{\text{masa molar A (g/mol)}} \quad (13.2)$$

El segundo par proviene de la definición de concentración molar, y es el siguiente:

$$\text{cantidad A (mmol)} = V\,(\text{mL}) \times c_A\,(\text{mmol A/mL}) \quad (13.3)$$

$$\text{cantidad A (mol)} = V\,(\text{L}) \times c_A\,(\text{mol A/L}) \quad (13.4)$$

donde V es el volumen de la disolución.

Utilice las ecuaciones 13.1 y 13.3 cuando los volúmenes se midan en mililitros, y las ecuaciones 13.2 y 13.4 si las unidades son litros.

◀ $n_A = \frac{m_A}{\mathcal{M}_A}$

donde n_A es la cantidad de A, m_A es la masa de A y $\mathcal{M}_A$ es la masa molar de A.

◀ $c_A = \frac{n_A}{V}$ o $n_A = V \times c_A$

◀ Toda combinación de gramos, moles y litros se puede sustituir por una combinación análoga expresada en miligramos, milimoles y mililitros. Por ejemplo, una disolución 0.1 M contiene 0.1 mol de una especie por litro o 0.1 mmol por mililitro. De manera similar, el número de moles de un compuesto es igual a la masa en gramos del compuesto dividida entre su masa molar en gramos o la masa en miligramos dividida entre su masa milimolar en miligramos.

13C.2. Cálculos de la molaridad de disoluciones patrón

Los tres ejemplos siguientes muestran cómo se calcula la concentración de reactivos volumétricos.

EJEMPLO 13.1

Describa la preparación de 2.000 L de $AgNO_3$ 0.0500 M (169.87 g/mol) a partir del sólido patrón primario.

Puesto que el volumen está en litros, los cálculos se basan en moles y no en milimoles. Así, para obtener la cantidad de $AgNO_3$ necesaria, se escribe

$$\text{cantidad de } AgNO_3 = V_{soln}(L) \times c_{AgNO_3}(mol/L)$$
$$= 2.000\ \cancel{L} \times \frac{0.0500\ mol\ Na_2CO_3}{\cancel{L}} = 0.1000\ mol\ AgNO_3$$

Para obtener la masa de $AgNO_3$, se reordena la Ecuación 13.2 para dar

$$\text{masa de } AgNO_3 = 0.1000\ \cancel{mol\ AgNO_3} \times \frac{169.87\ g\ AgNO_3}{\cancel{mol\ AgNO_3}}$$
$$= 16.98\ g\ AgNO_3$$

Por lo tanto, la disolución se prepara disolviendo 16.98 g de $AgNO_3$ en agua y diluyendo hasta obtener exactamente 2.000 L.

EJEMPLO 13.2

Se requiere una disolución patrón de Na^+ 0.0100 M para calibrar un método fotométrico de llama con el fin de determinar el sodio. Describa cómo se pueden preparar 500 mL de la disolución a partir del patrón primario Na_2CO_3 (105.99 g/mL).

Se desea calcular la masa de reactivo requerida para tener una molaridad de especie de 0.0100. En este caso se usan milimoles porque el volumen está expresado en mililitros. Como el Na_2CO_3 se disocia para dar dos iones Na^+ se puede escribir que el número de milimoles de Na_2CO_3 requerido es

$$\text{cantidad de } Na_2CO_3 = 500\ \cancel{mL} \times \frac{0.0100\ \cancel{mmol\ Na^+}}{\cancel{mL}} \times \frac{1\ mmol\ Na_2CO_3}{2\ \cancel{mmol\ Na^+}}$$
$$= 2.50\ mmol$$

Basándose en la definición de milimol, se escribe

$$\text{masa de } Na_2CO_3 = 2.50\ \cancel{mmol\ Na_2CO_3} \times 0.10599 \frac{g\ Na_2CO_3}{\cancel{mmol\ Na_2CO_3}} = 0.265\ g$$

Así, la disolución se prepara disolviendo 0.265 g de Na_2CO_3 en agua y diluyendo hasta obtener 500 mL.

EJEMPLO 13.3

¿Cómo prepararía disoluciones patrón de 50.0 mL que sean 0.00500, 0.00200 y 0.00100 M en Na^+ a partir de la disolución del Ejemplo 13.2?

El número de milimoles de Na^+ tomado de la disolución concentrada debe ser igual al número en las disoluciones diluidas. Así,

cantidad de Na^+ de la disolución concentrada = cantidad de Na^+ en la disolución diluida

Recuerde que el número de milimoles es igual al número de milimoles por mililitro multiplicado por el número de mililitros. En otras palabras:

$$V_{concd} \times c_{concd} = V_{dil} \times c_{dil}$$

◀ Una relación algebraica útil es: $V_{concd} \times c_{concd} = V_{dil} \times c_{dil}$

donde V_{concd} y V_{dil} son los volúmenes en mililitros de las disoluciones concentrada y diluida, respectivamente, y c_{concd} y c_{dil} son sus concentraciones molares de Na^+. Para la disolución 0.00500 M, la ecuación queda como sigue:

$$V_{concd} = \frac{V_{dil} \times c_{dil}}{c_{concd}} = \frac{50.0 \text{ mL} \times 0.00500 \cancel{\text{mmol Na}^+/\text{mL}}}{0.0100 \cancel{\text{mmol Na}^+/\text{mL}}} = 25.0 \text{ mL}$$

Así, para preparar 50.0 mL de Na^+ 0.00500 M, se deben diluir 25.0 mL de la disolución concentrada a exactamente 50.0 mL.

Repita el cálculo para las otras dos molaridades a fin de confirmar que la dilución de 10.0 y 5.0 mL de la disolución concentrada hasta 50.0 mL da lugar a las disoluciones deseadas.

13C.3. Tratamiento de los datos en valoraciones

En esta sección, se describen dos tipos de cálculos volumétricos. El primero requiere calcular la molaridad de disoluciones que han sido estandarizadas frente a un patrón primario u otra disolución estándar. En el segundo se calcula la cantidad de analito en una muestra a partir de los datos de la valoración. Ambos tipos de cálculos se basan en tres relaciones algebraicas. Dos de esas relaciones son las ecuaciones 13.1 y 13.3, las cuales se basan en milimoles y mililitros. La tercera es la relación estequiométrica entre el número de milimoles del analito y el número de milimoles del valorante.

Cálculo de molaridades con los datos de estandarización

Los Ejemplos 13.4 y 13.5 muestran el tratamiento de los datos de estandarización.

EJEMPLO 13.4

Una alícuota de 50.0 mL de una disolución de HCl requirió 29.71 mL de $BA(OH)_2$ 0.01963 M para alcanzar el punto final con el indicador verde de bromocresol. Calcule la molaridad del HCl.

(continúa)

En la valoración, 1 mmol de $Ba(OH)_2$ reacciona con 2 mmol de HCl:

$$Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$$

Así, la relación estequiométrica es

$$\text{relación estequiométrica} = \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol } Ba(OH)_2}$$

El número de milimoles del patrón se obtiene mediante sustitución en la Ecuación 13.3:

$$\text{cantidad de } Ba(OH)_2 = 29.71 \text{ } \cancel{\text{mL } Ba(OH)_2} \times 0.01963 \frac{\text{mmol } Ba(OH)_2}{\cancel{\text{mL } Ba(OH)_2}}$$

Para obtener el número de milimoles de HCl, se multiplica este resultado por la relación estequiométrica determinada inicialmente:

$$\text{cantidad de HCl} = (29.71 \times 0.01963) \text{ } \cancel{\text{mmol } Ba(OH)_2} \times \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ } \cancel{\text{mmol } Ba(OH)_2}}$$

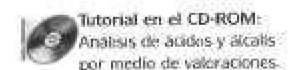
▶ Para determinar el número de cifras significativas que se conservan en cálculos volumétricos, se asume que la relación estequiométrica se conoce exactamente, sin incertidumbre.

Para obtener el número de milimoles de HCl por mililitro, se divide entre el volumen del ácido. Así,

$$c_{HCl} = \frac{(29.71 \times 0.01963 \times 2) \text{ mmol HCl}}{50.0 \text{ mL HCl}}$$

$$= 0.023328 \frac{\text{mmol HCl}}{\text{mL HCl}} = 0.02333 \text{ M}$$

EJEMPLO 13.5


Tutorial en el CD-ROM: Análisis de ácidos y álcalis por medio de valoraciones.

La valoración de 0.2121 g de $Na_2C_2O_4$ puro (134.00 g/mol) requirió 43.31 mL de $KMnO_4$. ¿Cuál es la molaridad de la disolución de $KMnO_4$? La reacción química es la siguiente:

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

A partir de esta ecuación, se puede ver que

$$\text{relación estequiométrica} = \frac{2 \text{ mmol } KMnO_4}{5 \text{ mmol } Na_2C_2O_4}$$

La cantidad de $Na_2C_2O_4$ patrón primario viene dada por la Ecuación 13.1:

$$\text{cantidad de } Na_2C_2O_4 = 0.2121 \text{ } \cancel{\text{g } Na_2C_2O_4} \times \frac{1 \text{ mmol } Na_2C_2O_4}{0.13400 \text{ } \cancel{\text{g } Na_2C_2O_4}}$$

Para obtener el número de milimoles de $KMnO_4$, se multiplica este resultado por la relación estequiométrica:

$$\text{cantidad de } KMnO_4 = \frac{0.2121}{0.1340} \cancel{\text{mmol } Na_2C_2O_4} \times \frac{2 \text{ mmol } KMnO_4}{5 \cancel{\text{ mmol } Na_2C_2O_4}}$$

La molaridad se obtiene al dividir entre el volumen de $KMnO_4$ consumido. Por lo tanto,

$$c_{KMnO_4} = \frac{\left(\dfrac{0.2121}{0.13400} \times \dfrac{2}{5}\right) \text{mmol } KMnO_4}{43.31 \text{ mL } KMnO_4} = 0.01462 \text{ M}$$

Observe que se mantienen las unidades a lo largo de los cálculos como comprobación de que las relaciones empleadas en los Ejemplos 13.4 y 13.5 son correctas.

Cálculo de la cantidad de analito a partir de los datos de la valoración

Como se muestra en los ejemplos siguientes, el enfoque sistemático que se acaba de describir también puede usarse en el cálculo de concentraciones de analitos a partir de los datos de valoraciones.

EJEMPLO 13.6

Una muestra de 0.8040 g de un mineral de hierro se disuelve en ácido. Después, se reduce el hierro a Fe^{2+} y se valora con 47.22 mL de disolución de $KMnO_4$ 0.02242 M. Calcule los resultados de este análisis en: (a) porcentaje de hierro (55.847 g/mol), y (b) porcentaje de Fe_3O_4 (231.54 g/mol). La reacción del analito y reactivo se describe mediante la ecuación

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

(a)

$$\text{relación estequiométrica} = \frac{5 \text{ mmol } Fe^{2+}}{1 \text{ mmol } KMnO_4}$$

$$\text{cantidad de } KMnO_4 = 47.22 \cancel{\text{ mL } KMnO_4} \times \frac{0.02242 \text{ mmol } KMnO_4}{\cancel{\text{mL } KMnO_4}}$$

$$\text{cantidad de } Fe^{2+} = (47.22 \times 0.02242) \cancel{\text{ mmol } KMnO_4} \times \frac{5 \text{ mmol } Fe^{2+}}{1 \cancel{\text{ mmol } KMnO_4}}$$

Así, la masa de Fe^{2+} viene dada por

$$\text{masa de } Fe^{2+} = (47.22 \times 0.02242 \times 5) \cancel{\text{ mmol } Fe^{2+}} \times 0.055847 \frac{\text{g } Fe^{2+}}{\cancel{\text{mmol } Fe^{2+}}}$$

(continúa)

El porcentaje de Fe^{2+} es

$$\% Fe^{2+} = \frac{(47.22 \times 0.02242 \times 5 \times 0.55847) \text{ g } Fe^{2+}}{0.8040 \text{ g de muestra}} \times 100\% = 36.77\%$$

(b) Para determinar la relación estequiométrica correcta, observe que

$$5 Fe^{2+} \equiv 1 MnO_4^-$$

Por lo tanto,

$$5Fe_3O_4 \equiv 15Fe^{2+} \equiv 3MnO_4^-$$

y

$$\text{relación estequiométrica} = \frac{5 \text{ mmol } Fe_3O_4}{3 \text{ mmol } KMnO_4}$$

Al igual que en el apartado a),

$$\text{cantidad de } KMnO_4 = \frac{47.22 \cancel{\text{mL } KMnO_4^-} \times 0.02242 \text{ mmol } KMnO_4}{\cancel{\text{mL } KMnO_4^-}}$$

$$\text{cantidad de } Fe_3O_4 = (47.22 \times 0.02242) \cancel{\text{mmol } KMnO_4^-} \times \frac{5 \text{ mmol } Fe_3O_4}{3 \cancel{\text{mmol } KMnO_4^-}}$$

$$\text{masa de } Fe_3O_4 = \left(47.22 \times 0.02242 \times \frac{5}{3}\right) \cancel{\text{mmol } Fe_3O_4^-} \times 0.23154 \frac{\text{g } Fe_3O_4}{\cancel{\text{mmol } Fe_3O_4^-}}$$

$$\% Fe_3O_4 = \frac{\left(47.22 \times 0.02242 \times \frac{5}{3}\right) \times 0.23154 \text{ g } Fe_3O_4}{0.8040 \text{ g de muestra}} \times 100\% = 50.81\%$$

RECUADRO 13.1

Otro enfoque para el Ejemplo 13.6(a)

Algunas personas encuentran más fácil escribir la solución de un problema de manera que las unidades del denominador de cada término sucesivo se eliminen con las del numerador del término precedente hasta que se obtengan las unidades de la respuesta. Por ejemplo, la solución del apartado (a) del Ejemplo 13.6 se puede escribir de la siguiente forma:

$$47.22 \cancel{\text{mL } KMnO_4^-} \times \frac{0.02242 \cancel{\text{mmol } KMnO_4^-}}{\cancel{\text{mL } KMnO_4^-}} \times \frac{5 \cancel{\text{mmol Fe}}}{1 \cancel{\text{mmol } KMnO_4^-}}$$

$$\times \frac{0.05585 \text{ g Fe}}{\cancel{\text{mmol Fe}}} \times \frac{1}{0.8040 \text{ g de muestra}} \times 100\% = 36.77\% \text{ Fe}$$

EJEMPLO 13.7

Una muestra de 100 mL de agua salobre se hizo amoniacal y el sulfuro contenido en ella se valoró con 16.47 mL de $AgNO_3$ 0.02310 M. La reacción analítica es

$$2Ag^+ + S^{2-} \rightarrow Ag_2S(s)$$

Calcule la concentración de H_2S en el agua (en ppm).
En el punto final

$$\text{relación estequiométrica} = \frac{1 \text{ mmol } H_2S}{2 \text{ mmol } AgNO_3}$$

$$\text{cantidad de } AgNO_3 = 16.47 \cancel{\text{mL } AgNO_3} \times 0.02310 \frac{\text{mmol } AgNO_3}{\cancel{\text{mL } AgNO_3}}$$

$$\text{cantidad de } H_2S = (16.47 \times 0.02310) \cancel{\text{mmol } AgNO_3} \times \frac{1 \text{ mmol } H_2S}{2 \cancel{\text{mmol } AgNO_3}}$$

$$\text{masa de } H_2S = \left(16.47 \times 0.02310 \times \frac{1}{2}\right) \cancel{\text{mmol } H_2S} \times 0.034802 \frac{\text{g } H_2S}{\cancel{\text{mmol } H_2S}}$$

$$= 6.620 \times 10^{-3} \text{ g } H_2S$$

$$H_2S \text{ concentrado} = \frac{6.620 \times 10^{-3} \text{ g } H_2S}{100.0 \cancel{\text{mL de muestra}} \times 1.000 \text{ g de muestra}/\cancel{\text{mL de muestra}}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

$$= 6.62 \text{ ppm } H_2S$$

RECUADRO 13.2

Redondeo de la respuesta en el Ejemplo 13.7

Observe que los datos del Ejemplo 13.7 tienen cuatro o más cifras significativas, pero la respuesta se redondeó a tres. ¿Por qué?

Se puede tomar la decisión de redondear realizando un par de cálculos mentales aproximados. Suponga que los datos son inciertos hasta 1 parte en la última cifra significativa. Entonces, el error *relativo* más grande estará asociado al tamaño de la muestra. Aquí, la incertidumbre relativa es 0.1/100.0. Así, la incertidumbre es de alrededor de 1 parte en 1000 (comparado con casi 1 parte en 1647 para el volumen de $AgNO_3$ y 1 parte en 2300 para la molaridad del reactivo). Entonces se supone que el resultado calculado es incierto casi en la misma cantidad que la medida menos precisa, o bien 1 parte en 1000. Por tanto, la incertidumbre absoluta del resultado final es de 6.62 ppm × 1/1000 = 0.0066, o casi 0.01 ppm, y se redondea a la segunda cifra a la derecha del punto decimal. Así, el resultado que se da a conocer es 6.62 ppm.

Practique este tipo de decisión de redondeo aproximado siempre que realice cálculos.

EJEMPLO 13.8

El fósforo en una muestra de 4.258 g de fertilizante se convirtió en PO_4^{3-} y se precipitó como Ag_3PO_4 mediante la adición de 50.0 mL de $AgNO_3$ 0.0820 M. El exceso de $AgNO_3$ se valoró por retroceso con 4.86 mL de KSCN 0.0625 M. Exprese los resultados de este análisis en porcentaje de P_2O_5.

Las reacciones químicas son

$$P_2O_5 + 9H_2O \rightarrow 2PO_4^{3-} + 6H_3O^+$$

$$2PO_4^{3-} + \underset{\text{exceso}}{6Ag^+} \rightarrow 2\,Ag_3PO_4(s)$$

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s)$$

Así, las relaciones estequiométricas son

$$\frac{1\text{ mmol }P_2O_5}{6\text{ mmol }AgNO_3} \quad y \quad \frac{1\text{ mmol KSCN}}{1\text{ mmol }AgNO_3}$$

$$\text{cantidad total de }AgNO_3 = 50.00\text{ mL} \times 0.0820\,\frac{\text{mmol }AgNO_3}{\text{mL}} = 4.100$$

$$\text{cantidad de }AgNO_3\text{ que consume el KSCN} = 4.06\text{ mL} \times 0.0625\,\frac{\text{mmol KSCN}}{\text{mL}} \times \frac{1\text{ mmol }AgNO_3}{\text{mmol KSCN}} = 0.2538\text{ mmol}$$

$$\text{cantidad de }P_2O_5 = (4.100 - 0.254)\text{ mmol }AgNO_3 \times \frac{1\text{ mmol }P_2O_5}{6\text{ mmol }AgNO_3} = 0.6410\text{ mmol }P_2O_5$$

$$\%\,P_2O_5 = \frac{0.6410\text{ mmol} \times \dfrac{0.1419\text{ g }P_2O_5}{\text{mmol}}}{4.258\text{ g de muestra}} \times 100\% = 2.14\%$$

EJEMPLO 13.9

El CO en una muestra de 20.3 L de gas se convierte en CO_2 al hacer pasar el gas sobre pentóxido de yodo calentado a 150 °C:

$$I_2O_5(s) + 5CO(g) \rightarrow 5CO_2(g) + I_2(g)$$

El yodo se destila a esa temperatura y se recoge en un absorbente que contiene 8.25 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.01101 M.

$$I_2(g) + 2S_2O_3^{2-}(ac) \rightarrow 2I^-(ac) + S_4O_6^{2-}(ac)$$

El exceso de $Na_2S_2O_3$ se valora por retroceso con 2.16 mL de una disolución de I_2 0.00947 M. Calcule la concentración de CO (28.01 g/mol) en miligramos por litro de muestra.

Atendiendo a las dos reacciones, las relaciones estequiométricas son

$$\frac{5 \text{ mmol CO}}{1 \text{ mmol } I_2} \quad y \quad \frac{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{1 \text{ mmol } I_2}$$

Se divide la primera relación entre la segunda para obtener una tercera relación útil:

$$\frac{5 \text{ mmol CO}}{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}$$

Esta relación indica que 5 mmol de CO consumen 2 mmol de $Na_2S_2O_3$. La cantidad total de $Na_2S_2O_3$ es

$$\text{cantidad de } Na_2S_2O_3 = 8.25 \cancel{\text{mL } Na_2S_2O_3} \times 0.01101 \frac{\text{mmol } Na_2S_2O_3}{\cancel{\text{mL } Na_2S_2O_3}}$$
$$= 0.09083 \text{ mmol } Na_2S_2O_3$$

La cantidad de $Na_2S_2O_3$ consumida en la valoración por retroceso es

$$\text{cantidad de } Na_2S_2O_3 = 2.16 \cancel{\text{mL } I_2} \times 0.00947 \frac{\cancel{\text{mmol } I_2}}{\cancel{\text{mL } I_2}} \times \frac{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{\cancel{\text{mmol } I_2}}$$
$$= 0.04091 \text{ mmol } Na_2S_2O_3$$

El número de milimoles de CO se puede obtener entonces por medio de la tercera relación estequiométrica:

$$\text{cantidad de CO} = (0.09083 - 0.04091) \cancel{\text{mmol } Na_2S_2O_3} \times \frac{5 \text{ mmol CO}}{2 \cancel{\text{mmol } Na_2S_2O_3}}$$
$$= 0.1248 \text{ mmol CO}$$

$$\text{masa de CO} = 0.1248 \cancel{\text{mmol CO}} \times \frac{28.01 \text{ mg CO}}{\cancel{\text{mmol CO}}} = 3.4956 \text{ mg}$$

$$\frac{\text{masa de CO}}{\text{volumen de muestra}} = \frac{3.4956 \text{ mg CO}}{20.3 \text{ L de muestra}} = 0.172 \frac{\text{mg CO}}{\text{L de muestra}}$$

13D VALORACIONES GRAVIMÉTRICAS

Una **valoración gravimétrica** o **por peso** difiere de su análoga volumétrica en que lo que se mide es la *masa* del valorante y no su volumen. Así, en una valoración gravimétrica, la bureta y sus lecturas se sustituyen por una balanza y un dosificador de disolución que pueda pesarse. De hecho, la valoración gravimétrica antecede a la volumétrica en más de 50 años[2]. Sin embargo, con la aparición de buretas fiables, los métodos volumétricos sustituyeron en gran parte las valoraciones por peso, ya que estas últimas requerían un equipo relativamente complejo, además de ser tediosas y lentas. Con la disponibilidad de balanzas analíticas digitales de bajo coste y de do-

[2] Véase una breve historia de la valoración gravimétrica y volumétrica en B. Kratochvil y C. Maitra, *Amer. Lab.* **1982** (1), 22.

sificadores de plástico apropiados para disoluciones, esta situación ha cambiado por completo y ahora las valoraciones gravimétricas se realizan con mayor facilidad y rapidez que las volumétricas.

13D.1. Cálculos en valoraciones gravimétricas

La unidad de concentración más conveniente para valoraciones gravimétricas es la **molaridad en peso**, M_w, que es el número de moles de un reactivo en un kilogramo de disolución o el de milimoles en un gramo de disolución. Así, el NaCl 0.1 M_w acuoso contiene 0.1 mol de sal en 1 kg de disolución o 0.1 mmol en 1 g de disolución.

La molaridad en peso $c_{w(A)}$ de una disolución del soluto A se calcula mediante cualquiera de las dos ecuaciones análogas a la Ecuación 4.1:

$$\text{molaridad de peso} = \frac{\text{moles de A}}{\text{kilogramos de disolución}} = \frac{\text{milimoles de A}}{\text{gramos de disolución}} \qquad (13.5)$$

$$c_{w(A)} = \frac{n_A}{m_{sln}}$$

Después, tras sustituir la molaridad en peso por la molaridad y los gramos y kilogramos por mililitros y litros, se pueden tratar los datos mediante los métodos descritos en las Secciones 13C.2 y 13C.3.

13D.2. Ventajas de las valoraciones gravimétricas

Además de ser más rápidas y convenientes, las valoraciones gravimétricas ofrecen otras ventajas sobre las volumétricas:

1. Se eliminan por completo tanto la calibración del equipo de vidrio como la limpieza tediosa para garantizar un drenaje adecuado.
2. Las correcciones de temperatura son innecesarias porque la molaridad por peso no cambia con la temperatura, al contrario que la molaridad por volumen. Esta ventaja reviste una especial importancia en valoraciones no acuosas debido a los altos coeficientes de expansión de la mayoría de los líquidos orgánicos (casi diez veces el del agua).
3. Las medidas de peso se pueden efectuar con mucha mayor precisión y exactitud que las de volumen. Por ejemplo, 50 g o 100 g de una disolución acuosa se pueden medir fácilmente hasta ±1 mg, que corresponde a ±0.001 mL. Esta mayor sensibilidad permite elegir tamaños de muestras que conllevan un consumo de reactivos patrón mucho menor.
4. Las valoraciones por peso se automatizan más fácilmente que las volumétricas.

13E CURVAS DE VALORACIÓN

Como se indicó en la Sección 13A.1, un punto final es un cambio físico observable que ocurre cerca del punto de equivalencia de una valoración. Los dos puntos finales más usuales implican: (1) cambios de color debidos a un reactivo, analito o indicador, y (2) cambio del potencial de un electrodo que responde a la concentración del reactivo o analito.

Para entender los fundamentos teóricos de los puntos finales y las fuentes de error en las valoraciones, calculamos los puntos necesarios para elaborar las **curvas de valoración** de los sistemas en cuestión. En estas curvas el volumen de reactivo se representa gráficamente en el eje horizontal y alguna función de la concentración del analito o reactivo en el eje vertical.

◀ Las curvas de valoración son gráficas de una variable relacionada con la concentración como función del volumen de reactivo.

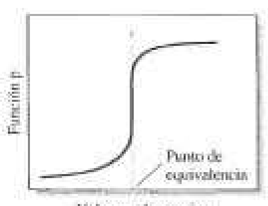
13E.1. Tipos de curvas de valoración

Son dos los tipos generales de curvas de valoración (y, por tanto, dos los tipos generales de puntos finales) que se usan en valoraciones. En el primer tipo, llamado **curva sigmoidea**, las observaciones importantes se hallan en una pequeña región (normalmente ±0.1 a ±0.5 mL) en torno al punto de equivalencia. En la Figura 13.2a se muestra una **curva sigmoidea**, en la cual se representa la función p del analito (o, a veces, del reactivo) como función del volumen de reactivo. En el segundo tipo, llamado **curva de segmento lineal**, se realizan medidas a ambos lados y bien alejadas del punto de equivalencia. Las medidas cerca de la equivalencia se evitan. En este tipo de curva, el eje vertical representa la lectura de un instrumento que es directamente proporcional a la concentración del analito o reactivo. En la Figura 13.2b se muestra una curva de segmento lineal característica. El tipo sigmoideo presenta las ventajas de rapidez y utilidad. El tipo de segmento lineal es ventajoso para reacciones que se completan sólo en presencia de un exceso considerable del reactivo o analito.

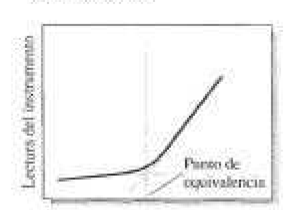
◀ El eje vertical en una curva de valoración sigmoidea es una función p del analito o reactivo, o el potencial de un electrodo sensible al analito o reactivo.

◀ El eje vertical de una curva de valoración de segmento lineal es una señal de instrumento, proporcional a la concentración del analito o reactivo.

En este capítulo, y en varios de los siguientes, se estudian sólo las curvas de valoración sigmoideas. Las curvas de segmento lineal se estudian de la Sección 26A.5.



a) Curva sigmoidea



b) Curva de segmento lineal

Figura 13.2. Dos tipos de curvas de valoración.

13E.2. Cambios de concentración durante las valoraciones

El punto de equivalencia en una valoración se caracteriza por cambios bruscos en las concentraciones *relativas* del reactivo y analito. Este fenómeno se ilustra en la Tabla 13.1. Los datos de la segunda columna de la tabla muestran la concentración del ion plata cuando se titula una alícuota de 50.00 mL de una disolución 0.1000 M de nitrato de plata con una disolución 0.1000 M de tiocianato de potasio. La reacción de precipitación se describe mediante la ecuación

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s) \qquad (13.6)$$

TABLA 13.1
Cambio de concentración durante la valoración de 50.00 mL de $AgNO_3$ 0.1000 M con 0.1000 M KSCN

Volumen de KSCN 0.1000 M	$[Ag^+]$ mmol/L	KSCN (mL) para reducir la concentración de $[Ag^+]$ a la décima parte	pAg	pSCN
0.00	1.0×10^{-1}		1.0	
40.91	1.0×10^{-2}	40.91	2.0	10.0
49.01	1.0×10^{-3}	8.10	3.0	9.0
49.90	1.0×10^{-4}	0.89	4.0	8.0
49.99	1.0×10^{-5}	0.09	5.0	7.0
50.00	1.0×10^{-6}	0.01	6.0	6.0
50.01	1.0×10^{-7}	0.01	7.0	5.0
50.10	1.0×10^{-8}	0.09	8.0	4.0
51.01	1.0×10^{-9}	0.91	9.0	3.0
61.11	1.0×10^{-10}	10.10	10.0	2.0

◀ Al principio de la valoración que se describe en la Tabla 13.1, con unos 41 mL de reactivo se disminuye la concentración de A casi diez veces; para producir este mismo cambio en el punto de equivalencia se requieren apenas 0.001 mL.

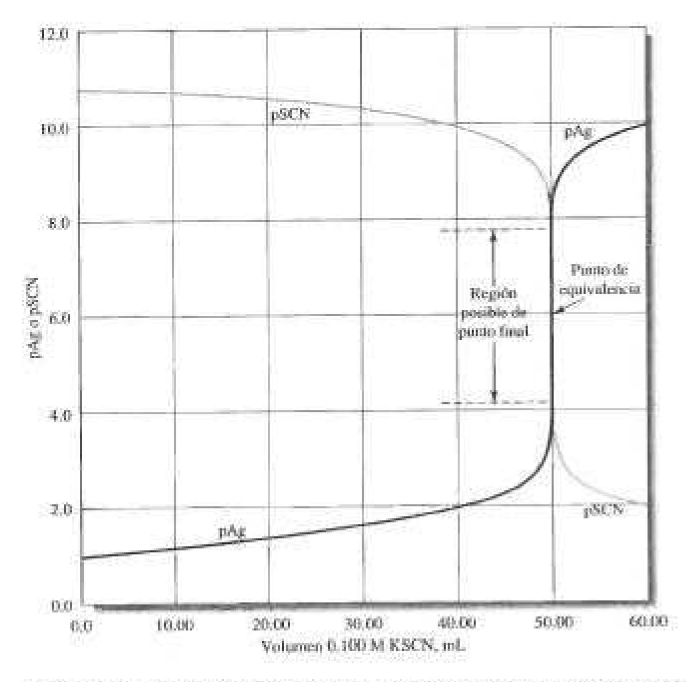


Figura 13.3. Curva de valoración de 50.00 mL de $AgNO_3$ 0.1000 M con KSCN 0.1000 M.

Se calcula que, para resaltar los cambios de concentración *relativa* que ocurren en la región del punto de equivalencia, se requieren incrementos de volumen que disminuyan diez veces la concentración de Ag^+. Así, en la tercera columna, se ve que es necesario agregar 40.91 mL de KSCN para disminuir la concentración del ion plata en un orden de magnitud de 0.10 M a 0.010 M. Se precisa añadir tan sólo 8.1 mL para reducir la concentración en otro factor de 10 a 0.0010 M, y 0.89 mL provocan de nuevo una disminución de diez veces. El correspondiente aumento en la concentración del ion tiocianato ocurre al mismo tiempo. Entonces, la detección del punto final se basa en este cambio brusco en la concentración *relativa* del analito (o el reactivo), que ocurre en, y cerca de, el punto de equivalencia para todo tipo de valoración.

Los cambios bruscos en la concentración relativa que ocurren en la región de equivalencia química se observan al representar gráficamente el logaritmo negativo del analito o la concentración del reactivo (la función p) frente a su volumen, como en la Figura 13.3. Los datos de estas gráficas corresponden a las columnas cuarta y quinta de la Tabla 13.1. Como se ilustra en la Figura 13.3, las curvas de valoración para reacciones de formación de complejos, precipitación y oxidación-reducción, muestran el mismo aumento (o disminución) brusco de la función p en la región del punto de equivalencia. Las curvas de valoración definen las propiedades que debe tener un indicador y permiten estimar el error asociado a la valoración. Por ejemplo, como se muestra en la Figura 13.3, el punto de equivalencia se localiza en el centro de la parte de ascenso pronuncia-

do de la curva a un pAg de casi 6.0. Toda señal de punto final que ocurra a un pAg entre 4.0 y 8.0 produce un error en la valoración de menor o cercano a ±0.01 mL, que corresponde a un error relativo de ±0.02% para el análisis basado en esta reacción.

13F VALORACIÓN POR PRECIPITACIÓN

La valoración por precipitación se basa en reacciones que producen compuestos iónicos de limitada solubilidad. Es una de las técnicas analíticas más antiguas que se remonta a mediados del siglo XIX. Sin embargo, debido a que la velocidad de formación de muchos precipitados es lenta, el número de agentes precipitantes se pueden emplear es limitado. Con diferencia, el reactivo precipitante más utilizado e importante es el nitrato de plata, el cual se emplea para la determinación de haluros, aniones del tipo de los haluros (SCN^-, CN^-, CNO^-), mercaptanos, ácidos grasos y diversos aniones inorgánicos bivalentes y trivalentes. Las titulaciones basadas en nitrato de plata se denominan en ocasiones **métodos argentométricos**. En este libro, el estudio de la valoración por precipitación se limita a los métodos argentométricos.

◄ El adjetivo argentométrico se deriva del sustantivo latino *argentum*, que significa plata.

13F.1. Curvas de valoración por precipitación en las que participa el ion plata

El método más común para determinar la concentración de iones haluro en disoluciones acuosas es la valoración con una disolución patrón de nitrato de plata. El producto de la reacción es el haluro de plata sólido. Una curva de valoración para este método consiste en una gráfica de pAg en función del volumen de nitrato de plata añadido. Para construir las curvas de valoración se requieren tres tipos de cálculos, cada uno de los cuales corresponde a una etapa distinta de la reacción: (1) preequivalencia, (2) equivalencia y (3) postequivalencia. En el Ejemplo 13.10 se muestra cómo se determina el pAg en cada una de estas etapas.

EJEMPLO 13.10

Realice los cálculos necesarios para obtener una curva de valoración de 50.00 mL de NaCl 0.0500 M con $AgNO_3$ 0.1000 M (el, K_{ps} AgCl = 1.82×10^{-10}).

$$\text{Reacción:} \qquad Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \rightleftharpoons AgCl(s)$$

(1) Datos del punto de preequivalencia

En este caso, la concentración molar analítica c_{NaCl} se calcula fácilmente. Por ejemplo, cuando se añaden 10.00 mL de $AgNO_3$:

$$c_{NaCl} = \frac{\text{n.° original de mmoles de NaCl} - \text{n.° de mmoles agregados de } AgNO_3}{\text{volumen total de la disolución}}$$

(continúa)

Sin embargo

$$\text{núm. original de mmoles de NaCl} = 50.00 \,\cancel{\text{mL}} \times 0.0500 \frac{\text{mmol NaCl}}{\cancel{\text{mL}}} = 2.500$$

$$\text{número de mmoles añadidos de } AgNO_3 = 10.00 \,\cancel{\text{mL}} \times$$

$$\times\, 0.1000 \frac{\text{mmol } AgNO_3}{\cancel{\text{mL}}} = 1.000$$

$$\text{n.° de mmoles restantes de NaCl} = 1.500$$

$$c_{NaCl} = \frac{1.500 \text{ mmol NaCl}}{(50.00 + 10.00) \text{ mL}} = 0.02500 \frac{\text{mmol NaCl}}{\text{mL}} = 0.02500 \text{ M}$$

$$[Cl^-] = 0.02500 \text{ M}$$

$$[Ag^+] = K_{ps}/[Cl^-] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.02500} = 7.28 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$pAg = -\log(7.28 \times 10^{-9}) = 8.14$$

Los puntos adicionales que definen la curva en la región del punto de preequivalencia se obtienen de la misma manera. Los resultados de este tipo de cálculos se muestran en la segunda columna de la Tabla 13.2.

(2) **pAg del punto de equivalencia**
Aquí,

$$[Ag^+] = [Cl^-] \quad \text{y} \quad [Ag^+][Cl^-] = 1.82 \times 10^{-10} = [Ag^+]^2$$

$$[Ag^+] = 1.349 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \text{y} \quad pAg = -\log(1.349 \times 10^{-5}) = 4.87$$

(3) **Datos del punto de postequivalencia**
Tras añadir 26.00 mL de $AgNO_3$, Ag^+ está en exceso, de modo que

$$[Ag^+] = c_{AgNO_3} = \frac{26.00 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{50.00 - 26.00} = 1.316 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$pAg = -\log(1.316 \times 10^{-3}) = 2.88$$

Los datos adicionales del punto de postequivalencia se obtienen de la misma manera y se muestran en la Tabla 13.2.

TABLA 13.2
Cambios de pAg en la valoración de Cl^- con $AgNO_3$ estándar

	pAg	
Volumen de $AgNO_3$	**50.00 mL de NaCl 0.0500 M con $AgNO_3$ 0.1000 M**	**50.00 mL de NaCl 0.00500 M con $AgNO_3$ 0.01000 M**
10.00	8.14	7.14
20.00	7.59	6.59
24.00	6.87	5.87
25.00	4.87	4.87
26.00	2.88	3.88
30.00	2.20	3.20
40.00	1.78	2.78

Efecto de la concentración en las curvas de valoración

El efecto de las concentraciones de reactivo y analito en las curvas de valoración se mostró con los dos conjuntos de datos de la Tabla 13.2 y las dos curvas de valoración de la Figura 13.4. El cambio de pAg en la región del punto de equivalencia es grande con $AgNO_3$ 0.1 M (curva *A*). Con el reactivo 0.01 M, el cambio es mucho menor pero es aún pronunciado. Así, un indicador para Ag^+ que produzca una señal en el intervalo de pAg 4.0-6.0 debe generar un error mínimo con la disolución más concentrada. En cuanto a la disolución de cloruro más diluida, el cambio de pAg en la región del punto de equivalencia sería demasiado pequeño para detectarlo con precisión mediante un indicador visual.

Efecto del grado de compleción de las reacciones en las curvas de valoración

En la Figura 13.5 se ilustra el efecto del producto de solubilidad en la definición del punto final en las valoraciones con nitrato de plata 0.1 M. Está claro que la definición del cambio de pAg en el punto de equivalencia aumenta conforme los productos de solubilidad disminuyen, es decir, a medida que la reacción entre el analito y el nitrato de plata sea más completa. Mediante una elección cuidadosa del indicador —uno que cambie de color en la región de pAg 4 a 6— debería ser posible realizar la valoración del ion cloruro con un error mínimo. Advierta que los iones que forman precipitados con productos de solubilidad mucho mayores de aproximadamente 10^{-10} no producen puntos finales satisfactorios.

◄ Es posible derivar una relación útil si se toma el logaritmo negativo de ambos miembros de una expresión del producto de solubilidad. Así, para el cloruro de plata:

$$\begin{aligned} -\log K_{ps} &= -\log([Ag^+][Cl^-]) \\ &= -\log[Ag^+] - \log[Cl^-] \\ pK_{ps} &= pAg + pCl \\ &= -\log(1.82 \times 10^{-10}) \\ &= 9.74 = pAg + pCl \end{aligned}$$

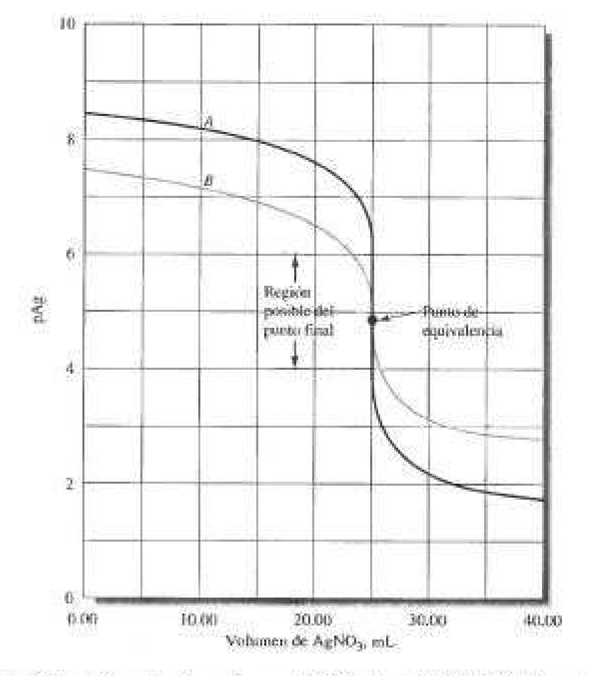
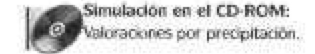


Figura 13.4. Curva de valoración para *A*, 50.00 mL de NaCl 0.0500 M con $AgNO_3$ 0.1000 M, y *B*, 50.00 mL de NaCl 0.00500 M con $AgNO_3$ 0.0100 M.



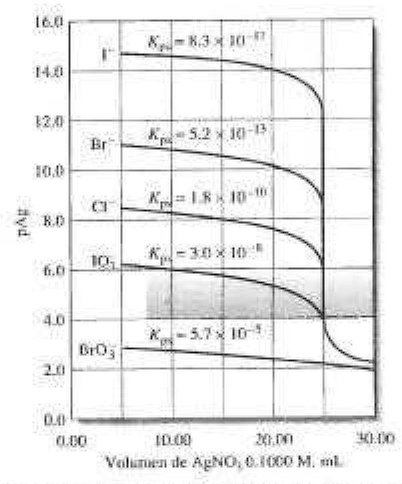


Figura 13.5. Efecto del grado de compleción de la reacción en las curvas de valoración por precipitación. En cada curva, se titularon 50.00 mL de una disolución 0.0500 M del anión con $AgNO_3$ 0.1000 M. Observe que los valores más pequeños de K_{ps} proporcionan saltos más pronunciados en el punto final.

13F.2. Curvas de valoración para mezclas de aniones

Los métodos para derivar curvas de valoración descritos en la sección anterior se pueden ampliar a mezclas que formen precipitados de solubilidades distintas. Por ejemplo, considere la valoración de 50.00 mL de una disolución de ion yoduro 0.0500 M e ion cloruro 0.0800 M con nitrato de plata 0.1000 M. La curva para las etapas iniciales de esta valoración es idéntica a la que se muestra para el yoduro en la Figura 13.5, ya que el cloruro de plata, cuyo producto de solubilidad es mucho mayor, no empieza a precipitar hasta bien avanzada la valoración.

Resulta de interés determinar cuánto yoduro precipita antes de que se formen cantidades considerables de cloruro de plata. Con la aparición de la mínima cantidad de cloruro de plata sólido se aplican las expresiones de producto de solubilidad de ambos precipitados, y la división de una entre la otra proporciona la siguiente relación útil:

$$\frac{[Ag^+][I^-]}{[Ag^+][Cl^-]} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1.82 \times 10^{-10}} = 4.56 \times 10^{-7}$$

$$[I^-] = (4.56 \times 10^{-7})\,[Cl^-]$$

En esta relación se observa que la concentración del yoduro disminuye hasta ser una fracción diminuta de la concentración de ion cloruro antes de que comience la precipitación del cloruro de plata. Desde un punto de vista práctico, este último sólo se forma después de añadir 25.00 mL del valorante. En este punto, la concentración del ion cloruro es, aproximadamente,

$$c_{Cl^-} = [Cl^-] = \frac{50.00 \times 0.0800}{50.00 + 25.00} = 0.0533 \text{ M}$$

Sustituyendo en la ecuación previa se obtiene

$$[I^-] = 4.56 \times 10^{-7} \times 0.0533 = 2.43 \times 10^{-8} \text{ M}$$

El porcentaje de yoduro no precipitado en este punto puede calcularse como sigue:

$$\text{mmol de I}^- = (75.00\ \text{mL})(2.43 \times 10^{-8}\ \text{mmol I}^-/\text{mL}) = 1.82 \times 10^{-6}$$

$$\text{mmol originales de I}^- = (50.00\ \text{mL})(0.0500\ \text{mmol/mL}) = 2.50$$

$$\text{I}^-\ \text{no precipitado} = \frac{1.82 \times 10^{-6}}{2.50} \times 100\% = 7.3 \times 10^{-5}\ \%$$

Por tanto, no se forma cloruro de plata hasta alcanzar el 7.3×10^{-5} por ciento del punto de equivalencia del yoduro; hasta este punto, la curva de valoración es indistinguible de la correspondiente al yoduro únicamente (Figura 13.6). Los puntos de la primera parte de la curva de valoración, representada por la línea continua de la Figura 13.6, se calcularon sobre esta base.

Cuando el ion cloruro comienza a precipitar, la rápida disminución de pAg finaliza bruscamente en un nivel que se puede calcular a partir de la constante del producto de solubilidad del cloruro de plata y la concentración calculada de cloruro:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.0533} = 3.41 \times 10^{-9}$$

$$\text{pAg} = -\log(3.41 \times 10^{-9}) = 8.47$$

Las adiciones posteriores de nitrato de plata reducen la concentración del ion cloruro y la curva se convierte en la de la valoración del cloruro. Por ejemplo, después de agregar 30.00 mL del valorante,

$$c_{\text{Cl}^-} = [\text{Cl}^-] = \frac{50.00 \times 0.0800 + 50.00 \times 0.0500 - 30.00 \times 0.100}{50.00 + 30.00}$$

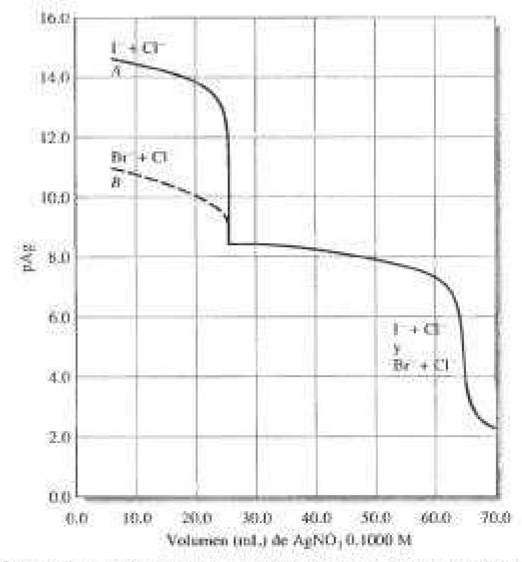


Figura 13.6. Curvas de valoración para 50.00 mL de una disolución 0.0800 M en Cl^- de y 0.0500 M en I^- o Br^-.

Aquí, los dos primeros términos del numerador indican el número de milimoles de cloruro y yoduro, respectivamente, y el tercero, el de milimoles de valorante añadidos. Por tanto,

$$[Cl^-] = 0.0438\ M$$

$$[Ag^+] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.0438} = 4.16 \times 10^{-9}$$

$$pAg = 8.38$$

El resto de los datos de esta curva se calculan de la misma manera que para una curva correspondiente sólo al cloruro.

La curva *A* de la Figura 13.6, que es la curva de valoración de la mezcla de cloruro/yoduro que acabamos de considerar, está compuesta por las curvas individuales de las dos especies iónicas. Son evidentes dos puntos de equivalencia. La curva *B* es la curva de valoración para una mezcla de iones bromuro y cloruro. Está claro que el cambio asociado al primer punto de equivalencia se hace menos distinguible a medida que las solubilidades de los precipitados se acercan entre sí. En la valoración de la mezcla de bromuro y cloruro, los valores iniciales de pAg son menores que en la valoración de la mezcla de yoduro y cloruro porque la solubilidad del bromuro de plata es mayor que la del yoduro de plata. Sin embargo, más allá del primer punto de equivalencia, donde se valora el ion cloruro, las dos curvas de valoración son idénticas.

Como se describe en la Sección 37J.2, es posible obtener experimentalmente curvas similares a las de la Figura 13.6 con la medida del potencial de un electrodo de plata inmerso en la disolución del analito. Después, estas curvas pueden usarse para la determinación de la concentración de cada uno de los iones en mezclas de este tipo.

13F.3. Indicadores en valoraciones argentométricas

En las valoraciones con nitrato de plata se puede hablar de tres tipos de puntos finales: (1) químico, (2) potenciométrico y (3) amperométrico. En las secciones siguientes se describen tres indicadores químicos. Los puntos finales potenciométricos se obtienen al medir el potencial entre un electrodo de plata y un electrodo de referencia cuyo potencial es constante e independiente del reactivo añadido. Las curvas de valoración obtenidas son similares a las que se muestran en las Figuras 13.3 a 13.5. Los puntos finales potenciométricos se estudian en la Sección 21C. Para obtener un punto final amperométrico, se mide la corriente generada entre un par de microelectrodos de plata en la disolución del analito y se representa como función del volumen de reactivo. Los métodos amperométricos se estudian en la Sección 23B.4.

El punto final producido por un indicador químico consiste por lo general en un cambio de color o, en ocasiones, en la aparición o desaparición de la turbidez en la disolución que se valora. Los requisitos de un indicador para valoraciones por precipitación son que (1) el cambio de color ocurra en un intervalo limitado de la función p del reactivo o analito, y (2) el cambio tenga lugar en la parte pronunciada de la curva de valoración del analito. Por ejemplo, en la Figura 13.5 se observa que la valoración del yoduro con cualquier indicador que proporcione una señal en el intervalo de pAg de 4.0 a 12.0 debe dar un punto final satisfactorio. Sin embargo, la señal del punto final en la reacción de iones cloruro se limitaría a un pAg de alrededor de 4.0 a 6.0.

Ion cromato: método de Mohr

El cromato de sodio puede servir como indicador en la determinación argentométrica de iones cloruro, bromuro y cianuro al reaccionar con el ion plata en la región del punto de equivalencia para formar un precipitado de cromato de plata (Ag_2CrO_4) de color rojo ladrillo. La concentración del ion plata en la equivalencia química en la valoración del cloruro con iones plata viene dada por

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5}\ M$$

La concentración de ion cromato necesaria para iniciar la formación del cromato de plata en tales condiciones se puede calcular a partir de la constante de solubilidad del cromato de plata,

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]^2} = \frac{1.2 \times 10^{-12}}{(1.35 \times 10^{-5})^2} = 6.6 \times 10^{-3}\ M$$

Así pues, en principio, se debe agregar cromato en la cantidad necesaria para obtener esta concentración en la que aparece el precipitado rojo justo después del punto de equivalencia. Sin embargo, una concentración de ion cromato de 6.6×10^{-3} M proporciona a la disolución un color amarillo tan intenso que hace difícil detectar la formación del cromato de plata rojo, y por esta razón, normalmente se usan concentraciones menores del ion cromato. Como consecuencia, se requiere un exceso de nitrato de plata antes de que comience la precipitación. También es necesario añadir un exceso de reactivo con el fin de que se produzca cromato de plata en cantidad suficiente para apreciarse visualmente. Estos dos factores crean un error sistemático positivo en el método de Mohr que se vuelve importante a concentraciones de reactivo menores de 0.1 M. Este error se logra corregir con facilidad mediante una valoración blanco de una suspensión de carbonato de calcio sin cloruro. Opcionalmente, la disolución de nitrato de plata se puede estandarizar con un patrón primario de cloruro de sodio empleando las mismas condiciones que en el análisis. Esta técnica compensa no sólo el consumo excesivo de reactivo, sino también la agudeza del analista en la detección de la aparición del color.

La valoración del método de Mohr se debe llevar a cabo a un pH de 7 a 10, ya que el ion cromato es la base conjugada del ácido crómico débil. En consecuencia, en disoluciones más ácidas, la concentración del ion cromato es demasiado baja para producir el precipitado cerca del punto de equivalencia. Normalmente, se logra un pH adecuado al saturar la disolución del analito con carbonato ácido de sodio.

◀ En 1865, el químico farmacéutico alemán K. F. Mohr, pionero en el desarrollo de las valoraciones, describió el método que lleva su nombre. Debido al descubrimiento de que el cromo(VI) es cancerígeno, este método se usa poco actualmente.

◀ Método de Mohr para el cloruro.
Reacción de valoración:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons \underset{\text{blanco}}{AgCl(s)}$$

Reacción de indicador:

$$2\,Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons \underset{\text{rojo}}{Ag_2CrO_4(s)}$$

Indicadores de adsorción: método de Fajans

Un **indicador de adsorción** es un compuesto orgánico con tendencia a ser adsorbido en la superficie del sólido en una valoración por precipitación. En teoría, la adsorción (o desorción) ocurre cerca del punto de equivalencia y produce no sólo un cambio de color, sino también una transferencia de color de la disolución al sólido, o viceversa.

La fluoresceína es un indicador de adsorción típico muy útil en la valoración del ion cloruro con nitrato de plata. En disolución acuosa, la fluoresceína se disocia parcialmente en iones hidronio y en iones fluoresceinato con carga negativa de color verde-amarillo. Los iones fluoresceinato forman una sal de plata de color rojo intenso. Sin embargo, cuando se usa este colorante como indicador *su concentración nunca es lo suficientemente grande como para precipitar como fluoresceinato de plata.*

◀ En 1926, el químico polaco K. Fajans fue el primero en describir los indicadores de adsorción.

Fórmula estructural y modelo molecular de la fluoresceína. Este colorante fuertemente fluorescente tiene numerosas aplicaciones. Se usa ampliamente para estudiar la circulación en la retina y diversas enfermedades de la misma. La técnica se denomina angiografía con fluoresceína. Esta sustancia se puede unir al DNA y otras proteínas y su fluorescencia se usa como sonda de dichas moléculas y sus interacciones. La fluoresceína también se utiliza como trazador en el agua para obtener información acerca de la contaminación de pozos subterráneos. Además, se ha usado como colorante para rayos láser.

En las etapas iniciales de la valoración del ion cloruro con nitrato de plata, las partículas coloidales de cloruro de plata poseen carga negativa por la adsorción de iones cloruro en exceso (Sección 5B.2). Los aniones de colorante son repelidos de esta superficie por repulsiones electrostáticas y proporcionan un color amarillo-verdoso a la disolución. Sin embargo, después del punto de equivalencia, las partículas de cloruro de plata adsorben fuertemente iones plata y, por consiguiente, adquieren una carga positiva. En este momento, los aniones fluoresceinato son atraídos hacia la *capa del contra-ion* que rodea a cada partícula coloidal de cloruro de plata. El resultado final es la aparición del color rojo del fluoresceinato de plata *en la capa superficial de la disolución que rodea al sólido*. Es importante insistir en que el cambio de color es un proceso de *adsorción* (no una precipitación), ya que nunca se excede el producto de solubilidad del fluoresceinato de plata. Esta adsorción es reversible, por desorción del colorante mediante valoración por retroceso con ion cloruro.

Las valoraciones con indicadores de adsorción son rápidas, precisas y fiables, aunque su aplicación se limita a las relativamente pocas reacciones de precipitación en las que se forma rápidamente un precipitado coloidal.

Ion hierro(III): método de Volhard

► En 1874 el químico alemán Jacob Volhard describió por primera vez el método que lleva su nombre.

En el método de Volhard, los iones plata se valoran con una disolución patrón de ion tiocianato:

$$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN(s)$$

► Método de Volhard para el cloruro:

$$\underset{\text{exceso}}{Ag^+} + Cl^- \rightleftharpoons \underset{\text{blanco}}{AgCl(s)}$$

$$SCN^- + Ag^+ \rightleftharpoons \underset{\text{blanco}}{AgSCN(s)}$$

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons \underset{\text{rojo}}{Fe(SCN)^{2+}}$$

El hierro(III) sirve como indicador. La disolución se torna roja con el primer mínimo exceso de ion tiocianato:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons \underset{\text{rojo}}{FeSCN^{2+}} \qquad K_f = 1.05 \times 10^3 = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]}$$

La valoración se debe llevar a cabo en disolución ácida para evitar la precipitación del hierro(III) como óxido hidratado.

RECUADRO 13.3

Cálculo de la concentración de disoluciones indicadoras

Los experimentos muestran que el observador medio puede detectar el color rojo del $Fe(SCN)^{2+}$ cuando su concentración es de 6.4×10^{-6} M. En la valoración de 50.0 mL de Ag^+ 0.050 M con KSCN 0.100 M, ¿qué concentración de Fe^{3+} se debe usar para disminuir el error de valoración hasta casi cero?

Para tener un error de valoración cero, el color del $Fe(SCN)^{2+}$ debe aparecer cuando la concentración de Ag^+ que queda en la disolución es idéntica a la suma de las dos especies de tiocianato. Dicho de otra manera, en el punto de equivalencia:

$$[Ag^+] = [SCN^-] + [Fe(SCN)^{2+}]$$

Sustituyendo la concentración detectable de $FeSCN^{2+}$, se obtiene

$$[Ag^+] = [SCN^-] + 6.4 \times 10^{-6}$$

o bien

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[SCN^-]} = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{[SCN^-]} = [SCN^-] + 6.4 \times 10^{-6}$$

Reordenando se obtiene

$$[SCN^-]^2 + 6.4 \times 10^{-6}[SCN^-] - 1.1 \times 10^{-12} = 0$$

$$[SCN^-] = 1.7 \times 10^{-7}\ M$$

La constante de formación para $FeSCN^{2+}$ es

$$K_f = 1.05 \times 10^3 = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]}$$

Si en este punto se sustituye la $[SCN^-]$ necesaria para obtener una concentración detectable de $FeSCN^{2+}$ en el punto de equivalencia, se obtiene

$$1.05 \times 10^3 = \frac{6.4 \times 10^{-6}}{[Fe^{3+}]1.7 \times 10^{-7}}$$

$$[Fe^{3+}] = 0.036\ M$$

La concentración del indicador no es crítica en la valoración de Volhard. De hecho, cálculos similares a los del Recuadro 13.3 demuestran que es posible obtener un error de valoración de una parte por mil o menos si se mantiene la concentración de hierro(III) entre 0.002 y 1.6 M. En la práctica, y como resultado del color amarillo del Fe^{3+}, una concentración de indicador mayor de 0.2 M proporciona a la disolución un color suficiente para dificultar la detección del complejo de tiocianato. Por tanto, se emplean concentraciones menores del ion hierro(III) (normalmente de alrededor de 0.01 M).

La aplicación más importante del método de Volhard es la determinación indirecta de iones haluro. Se agrega a la muestra un exceso medido de la disolución patrón de nitrato de plata y se determina el exceso de plata mediante valoración por retroceso con una disolución patrón de tiocianato. La elevada acidez del medio que se requiere en el método de Volhard es una clara ventaja sobre otras valoraciones para análisis de haluros, ya que iones como el carbonato, oxalato y arsenato (que forman sales de plata poco solubles en medios neutros pero no en medios ácidos) no interfieren en el método.

▶ El procedimiento de Volhard requiere que la disolución del analito sea ácida.

El cloruro de plata es más soluble que el tiocianato de plata. Por consiguiente, en las determinaciones de cloruro con el método de Volhard, la reacción

$$AgCl(s) + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN(s) + Cl^-$$

ocurre en una extensión significativa cerca del final de la valoración por retroceso del exceso de ion plata. Esta reacción hace que se desvanezca el punto final, lo que provoca un consumo excesivo de ion tiocianato, lo cual a su vez da lugar a valores bajos en el análisis del cloruro. Este error se puede evitar filtrando el cloruro de plata antes de comenzar la valoración por retroceso. Esta filtración es innecesaria para la determinación de otros haluros porque forman sales de plata menos solubles que el tiocianato de plata.

13F.4. Aplicaciones de las disoluciones patrón de nitrato de plata

En la Tabla 13.3 se enumeran algunas aplicaciones usuales de las valoraciones por precipitación con el nitrato de plata como disolución patrón. En muchos de esos métodos, el analito se precipita con un exceso medido de nitrato de plata, el cual se determina mediante una valoración de Volhard con un patrón de tiocianato de potasio.

El nitrato de plata y el tiocianato de potasio están disponibles como patrones primarios. Sin embargo, el segundo es algo higroscópico, y las disoluciones de tiocianato se estandarizan normalmente con nitrato de plata. Tanto la disolución de nitrato de plata como la de tiocianato de potasio son estables por tiempo indefinido.

TABLA 13.3
Métodos de precipitación argentométrica característicos

Sustancia por determinar	Punto final	Comentarios
AsO_4^{3-}, Br^-, I^-, CNO^-, SCN^-	Volhard	No se precisa eliminar la sal de plata
CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, CN^-, Cl^-, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}, S^{2-}, NCN^{2-}	Volhard	Es necesario eliminar la sal de plata antes de la valoración por retroceso del exceso de Ag^+
BH_4^-	Volhard modificado	Valoración del exceso de Ag^+ después de $BH_4^- + 8Ag^+ + 8OH^- \rightarrow 8Ag(s) + H_2BO_3^- + 5H_2O$
Epóxido	Volhard	Valoración del exceso de Cl^- después de la hidrohalogenación
K^+	Volhard modificado	Precipitación de K^+ con un exceso conocido de $B(C_6H_5)_4^-$, adición de exceso de Ag^+ que produce $AgB(C_6H_5)_4(s)$, y valoración por retroceso del exceso
Br^-, Cl^-	$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$ rojo	En disolución neutra
Br^-, Cl^-, I^-, SeO_3^{2-}	Indicador de adsorción	
$V(OH)_4^+$, ácidos grasos, mercaptanos	Electroanalítico	Valoración directa con Ag^+
Zn^{2+}	Volhard modificado	Precipitación como $ZnHg(SCN)_4$, filtración, disolución en ácido, adición de exceso de Ag^+, valoración por retroceso del exceso de Ag^+
F^-	Volhard modificado	Precipitación como PbClF, filtración, disolución en ácido, adición de exceso de Ag^+, valoración por retroceso del exceso de Ag^+

Resumen de hoja de cálculo En el primer ejercicio del Capítulo 7 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se representa una curva de valoración del NaCl con $AgNO_3$ (Ejemplo 13.10). Por estequiometría se calcula la concentración de Ag^+ y el pAg en función del volumen de valorante añadido. Luego, se explora una técnica de ecuación maestra para la misma valoración. Por último, se invierte el problema y se calcula el volumen necesario para lograr un valor determinado de pAg.

TAREA DE INTERNET

WWWWWWWWWW

Use el navegador web para conectarse a **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, seleccione Web Works, localice la sección del Capítulo 13 y haga clic en el vínculo para Virtual Titrator. Haga clic en el marco indicado para iniciar el programa de java Virtual Titrator y mostrar dos ventanas: Menu Panel y la ventana principal de Virtual Titrator. Para empezar haga clic en Acids en la barra de menú de la ventana principal, y seleccione el ácido diprótico *o*-ftálico. Examine la curva de valoración resultante. Luego, haga clic en Graphs/Alpha Plot vs. pH y observe el resultado. A continuación, haga clic en Graphs/Alpha Plot vs. mL base. Repita el proceso para varios ácidos monopróticos y polipróticos, y tome nota de los resultados.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

13.1. Escriba dos ecuaciones que —junto con el factor estequiométrico— formen la base del cálculo en la valoraración volumétrica.

13.2. Defina:
- *(a) milimol.
- (b) valoración.
- *(c) relación estequiométrica.
- (d) error de valoración.

13.3. Distinga entre:
- *(a) el punto de equivalencia y el punto final de una valoración.
- (b) patrones primario y secundario.

*13.4. ¿En qué aspectos el método de Fajans es superior al de Volhard para la valoración del ion cloruro?

13.5. Los cálculos del análisis volumétrico consisten en transformar la cantidad de valorante empleado (en unidades químicas) en una cantidad de analito equivalente químicamente (también en unidades químicas) mediante un factor estequiométrico. Use fórmulas químicas (NO SE REQUIEREN CÁLCULOS) para expresar esta relación para el cálculo del porcentaje de

*(a) hidracina en el combustible de cohetes mediante valoración con patrón de yodo. Reacción:

$$H_2NNH_2 + 2I_2 \rightarrow N_2(g) + 4I^- + 4H^+$$

(b) peróxido de hidrógeno en un cosmético mediante valoración con patrón de permanganato. Reacción:

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2(g) + 8H_2O$$

*(c) boro en una muestra de bórax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, que se valora con patrón ácido. Reacción:

$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

(d) azufre en un spray agrícola que se convierte en tiocianato con un exceso no medido de cianuro. Reacción:

$$S(s) + CN^- \rightarrow SCN^-$$

Después de eliminar el exceso de cianuro, el tiocianato se valora con una disolución patrón de yodato de potasio en HCl fuerte. Reacción:

$$2SCN^- + 3IO_3^- + 2H^+ + 6Cl^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2CN^- + 3ICl_2^- + H_2O$$

*13.6. ¿Por qué una determinación del ion yoduro por el método de Volhard requiere menos pasos que una determinación por el mismo método de
(a) ion carbonato?
(b) ion cianuro?

13.7. ¿Por qué la carga en la superficie de las partículas de precipitados cambia de signo en el punto de equivalencia de una valoración?

*13.8. Describa la preparación de:
(a) 500 mL de $AgNO_3$ 0.0750 M a partir del reactivo sólido.
(b) 2.00 L de HCl 0.325 M, partiendo de una disolución 6.00 M del reactivo.
(c) 750 mL de una disolución que es 0.0900 M en K^+, a partir de $K_3Fe(CN)_6$.
(d) 600 mL de disolución acuosa de $BaCl_2$ al 2.00% (p/v) a partir de una disolución de $BaCl_2$ 0.500 M.
(e) 2.00 L de $HClO_4$ 0.120 M a partir del reactivo comercial, $HClO_4$ al 60% (p/p), densidad relativa 1.60.
(f) 9.00 L de una disolución que es 60.0 ppm en Na^+, a partir de Na_2SO_4.

13.9. Describa la preparación de:
(a) 1.00 L de $KMnO_4$ 0.150 M a partir del reactivo sólido.
(b) 2.50 L de $HClO_4$ 0.500 M a partir de una disolución 9.00 M del reactivo.
(c) 400 mL de una disolución de I^- 0.0500 M, a partir de MgI_2.
(d) 200 mL de disolución acuosa de $CuSO_4$ al 1.00% (p/v), a partir de una disolución de $CuSO_4$ 0.218 M.
(e) 1.50 L de NaOH 0.215 M a partir del reactivo comercial concentrado, NaOH al 50% (p/p), densidad relativa 1.525.
(f) 1.50 L de una disolución que tiene 12.0 ppm de K^+, partiendo de $K_4Fe(CN)_6$.

*13.10. Una disolución de $HClO_4$ se estandarizó disolviendo 0.4125 g de patrón primario de HgO en una disolución de KBr:

$$HgO(s) + 4Br^- + H_2O \rightarrow HgBr_4^{2-} + 2OH^-$$

El OH^- liberado consumió 46.51 mL de ácido. Calcule la molaridad del $HClO_4$.

13.11. Una muestra de 0.4512 g de patrón primario de Na_2CO_3 requirió 36.44 mL de una disolución de H_2SO_4 para alcanzar el punto final en la reacción

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2(g)$$

¿Cuál es la molaridad del H_2SO_4?

*13.12. Una muestra de 0.4000 g en la que se determinó Na_2SO_4 al 96.4% requiere 41.25 mL de una disolución de cloruro de bario. Reacción:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4(s)$$

Calcule la molaridad analítica del $BaCl_2$ en la disolución.

*13.13. Una muestra de 0.3125 g de patrón primario de Na_2CO_3 se trata con 40.00 mL de ácido perclórico diluido. La disolución se lleva a ebullición para eliminar el CO_2, después de lo cual el exceso de $HClO_4$ se valora por retroceso con 10.12 mL de NaOH diluido. En un experimento separado, se establece que 27.43 mL del $HClO_4$ neutralizan el NaOH en una fracción de 25.00 mL. Calcule la molaridad del $HClO_4$ y NaOH.

13.14. La valoración de 50.00 mL de $Na_2C_2O_4$ 0.05251 M requiere 36.75 mL de una disolución de permanganato de potasio.

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2(g) + 8H_2O$$

Calcule la molaridad de la disolución de $KMnO_4$.

*13.15. La valoración del I_2 producido a partir de 0.1045 g del patrón primario de KIO_3 requiere 30.72 mL de tiosulfato de sodio:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Calcule la concentración del $Na_2S_2O_3$.

*13.16. El ácido monocloroacético ($ClCH_2COOH$) empleado como conservante en 100.0 mL de una bebida carbonatada se extrae con dietil éter y luego se pasa a disolución acuosa como $ClCH_2COO^-$ mediante extracción con NaOH 1 M. Este extracto acuoso se acidula y se trata con 50.00 mL de $AgNO_3$ 0.04521 M. La reacción es

$$ClCH_2COOH + Ag^+ + H_2O \rightarrow HOCH_2COOH + H^+ + AgCl(s)$$

Después de filtrar el AgCl, la valoración del filtrado y lavados requiere 10.43 mL de una disolución de NH_4SCN. La valoración de un blanco durante todo el proceso consume 22.98 mL de NH_4SCN. Calcule el peso (en mg) del $ClCH_2COOH$ en la muestra.

13.17. Un análisis del ion borohidruro se basa en su reacción con Ag^+:

$$BH_4^- + 8Ag^+ + 8OH^- \rightarrow H_2BO_3^- + 8Ag(s) + 5H_2O$$

La pureza de una cierta cantidad de KBH_4 que se usará en una síntesis orgánica se establece al diluir 3.213 g del material a exactamente 500.0 mL, tratar una alícuota de 100.0 mL con 50.00 mL de $AgNO_3$ 0.2221 M y valorar el exceso de ion plata con 3.36 mL de KSCN 0.0397 M. Calcule la pureza del KBH_4 en porcentaje (53.941 g/mol).

*13.18. El arsénico en una muestra de 1.010 g de un plaguicida se convierte en H_3AsO_4 mediante el tratamiento adecuado. Posteriormente, se neutraliza el ácido y se agregan exactamente 40.00 mL de $AgNO_3$ 0.06222 M para precipitar cuantitativamente el arsénico como Ag_3AsO_4. El exceso de Ag^+ en el filtrado y lavados del precipitado se valora con 10.76 mL de KSCN 0.1000 M. La reacción es

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s)$$

Calcule el porcentaje de As_2O_3 en la muestra.

*13.19. La *Association of Official Analytical Chemists* recomienda la valoración de Volhard para el análisis del insecticida heptacloro, $C_{10}H_5Cl_7$. El porcentaje de heptacloro viene dado por

$$\% \text{ heptacloro} = \frac{(\text{mL}_{Ag} \times c_{Ag} - \text{mL}_{SCN} \times c_{SCN}) \times 37.33}{\text{masa de la muestra}}$$

¿Qué revela ese cálculo acerca de la estequiometría de esta valoración?

13.20. Es necesaria una fusión de carbonato para liberar el bismuto de una muestra de 0.6423 g que contiene el mineral eulitita ($2Bi_2O_3 \cdot 3SiO_2$). La masa fusionada se disuelve en ácido diluido, después de lo cual se valora el Bi^{3+} con 27.36 mL de NaH_2PO_4 0.03369 M. La reacción es

$$Bi^{3+} + H_2PO_4^- \rightarrow BiPO_4(s) + 2H^+$$

Calcule la pureza porcentual de la eulitita (1112 g/mol) en la muestra.

*13.21. Una disolución de $Ba(OH)_2$ se estandariza con 0.1175 g de patrón primario de ácido benzoico, C_6H_5COOH (122.12 g/mol). Se observa un punto final después de añadir 40.42 mL de álcali.

(a) Calcule la molaridad del álcali.
(b) Calcule la desviación estándar de la molaridad si la desviación estándar en la pesada fue de ±0.2 mg y la correspondiente a la medida del volumen fue de ±0.03 mL.
(c) Suponga un error de ±0.3 mg en la pesada y calcule el error sistemático absoluto y relativo de la molaridad.

13.22. Se empleó una disolución de $Ba(OH)_2$ 0.1475 M para valorar el ácido acético (60.05 g/mol) en una disolución acuosa diluida. Se obtuvieron los siguientes resultados.

Muestra	Volumen de la muestra (mL)	Volumen de $Ba(OH)_2$ (mL)
1	50.00	43.17
2	49.50	42.68
3	25.00	21.47
4	50.00	43.33

(a) Calcule el porcentaje medio (p/v) de ácido acético en la muestra.
(b) Calcule la desviación estándar de los resultados.
(c) Calcule el intervalo de confianza al 90% para la media.
(d) ¿Se podría rechazar alguno de los resultados a un nivel de confianza de 90%?
(e) Suponga que la bureta empleada para medir el ácido acético tuvo un error sistemático de −0.05 mL en todos los volúmenes dispensados. Calcule el error sistemático en la media del resultado.

*13.23. Una muestra de 20 tabletas de sacarina soluble se trató con 20.00 mL de $AgNO_3$ 0.08181 M. La reacción es

(Sacarina sódica: C(=O), NNa, SO_2) + Ag^+ → (C(=O), NAg(s), SO_2) + Na^+

Después de eliminar el sólido, en la valoración del filtrado y los lavados fueron necesarios 2.81 mL de KSCN 0.04194 M. Calcule el número medio de miligramos de sacarina (205.17 g/mol) en cada tableta.

13.24. (a) Una muestra de 0.1752 g de patrón primario de $AgNO_3$ se disuelve en 502.3 g de agua destilada. Calcule la molaridad gravimétrica de Ag^+ en esta disolución.

(b) La disolución patrón descrita en el apartado (a) se utilizó para valorar una muestra de 25.171 g de una disolución de KSCN. Se obtuvo un punto final después de añadir 23.765 g de la disolución de $AgNO_3$. Calcule la molaridad en peso de la disolución de KSCN.

(c) Las disoluciones descritas en los apartados (a) y (b) se emplearon para determinar el $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ en una muestra de 0.7120 g. Se agrega una muestra de 20.102 g de $AgNO_3$ a una disolución de la muestra y se valora por retroceso el nitrato de plata en exceso con 7.543 g de la disolución de KSCN. Calcule el porcentaje de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ en la muestra.

13.25. Se prepara una disolución disolviendo 10.12 g de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (277.85 g/mol) en agua suficiente para obtener 2.000 L. Calcule:

(a) la concentración molar analítica del $KCl \cdot MgCl_2$ en esta disolución.

(b) la concentración molar de Mg^{2+}.

(c) la concentración molar de Cl^-.

(d) el porcentaje peso/volumen de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

(e) el número de milimoles de Cl^- en 25.0 mL de esta disolución.

(f) las ppm de K^+.

*13.26. El formaldehido en una muestra de 5.00 g de un desinfectante de semillas se destiló a vapor y el destilado acuoso se recogió en un matraz volumétrico de 500 mL. Después de enrasar, se trata una alícuota de 25.0 mL con 30.0 mL de una disolución de KCN 0.121 M para convertir el formaldehido en cianohidrina de potasio:

$$K^+ + CH_2O + CN^- \rightarrow KOCH_2CN$$

Posteriormente, el exceso de KCN se eliminó mediante la adición de 40.0 mL de $AgNO_3$ 0.100 M.

$$2CN^- + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2(CN)_2(s)$$

El exceso de Ag^+ en el filtrado y los lavados requirió 16.1 mL de NH_4SCN 0.134 M en su valoración. Calcule el porcentaje de CH_2O en la muestra.

*13.27. La acción de una disolución alcalina de I_2 en el raticida warfarina, $C_{19}H_{16}O_4$ (308.34 g/mol), da como resultado la formación de 1 mol de yodoformo, CHI_3 (393.73 g/mol), por cada mol del compuesto original que reacciona. Así que el análisis de la warfarina se puede basar en la reacción entre CHI_3 y Ag^+:

$$CHI_3 + 3Ag^+ + H_2O \rightarrow 3AgI(s) + 3H^+ + CO(g)$$

El CHI_3 producido a partir de una muestra de 13.96 g se trata con 25.00 mL de $AgNO_3$ 0.02979 M y el exceso de Ag^+ se valora posteriormente con 2.85 mL de KSCN 0.05411 M. Calcule el porcentaje de warfarina en la muestra.

13.28. Una suspensión acuosa de 5.00 mL de selenio elemental se trata con 25.00 de disolución amoniacal de $AgNO_3$ 0.0360 M. La reacción es

$$6Ag(NH_3)_2^+ + 3Se(s) + 3H_2O \rightarrow 2Ag_2Se(s) + Ag_2SeO_3(s) + 6NH_4^+$$

Después que completar esta reacción, se añade ácido nítrico para disolver el Ag_2SO_3 y no el Ag_2Se. Los iones Ag^+ del Ag_2SeO_3 disuelto y el exceso de reactivo precisan 16.74 mL de KSCN 0.01370 M en una valoración por el método de Volhard. ¿Cuántos miligramos de selenio contenía cada mililitro de la muestra?

*13.29. Una muestra de 1.998 g que contiene Cl^- y ClO_4^- se disuelve en agua suficiente para obtener 250.0 mL de disolución. Una alícuota de 50.00 mL requiere 13.97 mL de $AgNO_3$ 0.08551 M para valorar el Cl^-. Una segunda alícuota de 50.00 mL se trata con $V_2(SO_4)_3$ para reducir el ClO_4^- a Cl^-:

$$ClO_4^- + 4V_2(SO_4)_3 + 4H_2O \rightarrow Cl^- + 12SO_4^{2-} + 8VO^{2+} + 8H^+$$

La valoración de la muestra reducida precisa de 40.12 mL de la disolución de $AgNO_3$. Calcule los porcentajes de ClO_4^- y Cl^- en la muestra.

13.30. Para cada una de las siguientes valoraciones por precipitación, calcule las concentraciones de cationes y aniones en el punto de equivalencia y los volúmenes de reactivos correspondientes a ±20.00 mL, ±10.00 mL y ±1.00 mL del punto de equivalencia. Trace una curva de valoración a partir de los datos, representando la función p del catión en función del volumen de reactivo.

(a) 25.00 mL de 0.05000 M $AgNO_3$ con 0.02500 M NH_4SCN.

(b) 20.00 mL de 0.06000 M $AgNO_3$ con 0.03000 M KI.

(c) 30.00 mL de 0.07500 M $AgNO_3$ con 0.07500 M NaCl.

(d) 35.00 mL de 0.4000 M Na_2SO_4 con 0.2000 M $Pb(NO_3)_2$.

(e) 40.00 mL de 0.02500 M $BaCl_2$ con 0.05000 M Na_2SO_4.

(f) 50.00 mL de 0.2000 M NaI con 0.4000 M $TlNO_3$ (K_{ps} para TlI = 6.5×10^{-8}).

13.31. Calcule la concentración del ion plata después de la adición de 5.00*, 15.00, 25.00, 30.00, 35.00, 39.00, 40.00*, 41.00, 45.00* y 50.00 mL de $AgNO_3$ 0.05000 M a 50.0 mL de KBr 0.0400 M. Elabore una curva de valoración de estos datos representando gráficamente pAg como función del volumen de valorante.

13.32. **Problema de alto grado de dificultad.** Se está evaluando el método de Volhard para Ag^+ en la determinación de la plata en un baño de fijador fotográfico de tiosulfato. Un análisis independiente de la disolución del baño mediante espectrometría de absorción atómica proporciona las concentraciones conocidas de plata con las que comparar. En la valoración de Volhard, un observador puede detectar $Fe(SCN)^{2+}$ 1×10^{-5} M. La constante de formación para el $Fe(SCN)^{2+}$ es 1.05×10^3. Si se toma de la disolución de baño un volumen de 50.00 mL y se valora con SCN^- 0.025 M, indique el error de valoración que resultaría si la concentración conocida de plata fuera:

*(a) 0.250%.
(b) 0.100%.
*(c) 0.050%.

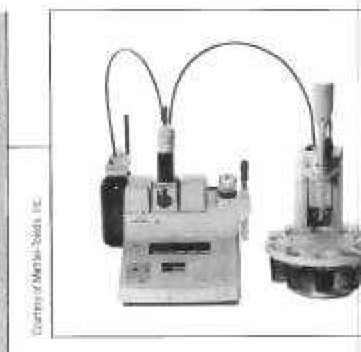
CAPÍTULO 14

Principios de las valoraciones ácido-base

Las valoraciones ácido-base o de neutralización se utilizan ampliamente para determinación de cantidades de ácidos y bases. Además, pueden ser empleadas para monitorizar el avance de reacciones que producen o consumen iones hidrógeno. A modo de ejemplo, en química clínica, resulta posible diagnosticar la pancreatitis midiendo la actividad de la lipasa sérica. Las lipasas hidrolizan los triglicéridos de ácidos grasos de cadena larga. En la reacción se liberan dos moles de ácido graso y un mol de β-monoglicérido por cada mol de triglicérido presente, según la reacción siguiente:

$$\text{triglicérido} \xrightarrow{\text{lipasa}} \text{monoglicérido} + 2\ \text{ácido graso}$$

Si se permite que la reacción transcurra durante un cierto tiempo, se puede valorar entonces el ácido graso liberado con NaOH empleando un indicador de fenolftaleína o un medidor de pH. La cantidad de ácido graso producida en un tiempo fijo está relacionada con la actividad de la lipasa (véase el Capítulo 29). El procedimiento entero puede automatizarse con un valorador automático como el que se muestra en la fotografía adjunta.



Courtesy of Mettler-Toledo, Inc.

Los equilibrios ácido-base son omnipresentes tanto en química como en las ciencias en general. Como ejemplo usted constatará que este capítulo y el Capítulo 15 contienen material directamente relacionado con reacciones ácido-base de gran importancia en bioquímica y otras ciencias biológicas.

Las disoluciones patrón de ácidos y bases fuertes son ampliamente utilizadas para determinar analitos que son en sí mismos ácidos o bases o bien que pueden convertirse en tales especies mediante un tratamiento químico. En este capítulo se describen las valoraciones de neutralización, los principios de la valoración y se analizan los indicadores utilizados habitualmente. Además, se estudian las curvas de valoración, que son representaciones gráficas del pH frente al volumen del valorante, y se presentan varios ejemplos de cálculos de pH. Por último, se describen curvas de valoración de ácidos y bases fuertes y débiles.

14A DISOLUCIONES E INDICADORES EN VALORACIONES ÁCIDO-BASE

Como en toda valoración, las valoraciones por neutralización dependen de una reacción química entre el analito y un reactivo patrón. El punto de equivalencia química se detecta por medio de un indicador químico o un método instrumental. En este capítulo se estudian los tipos de disoluciones patrón e indicadores químicos que se usan en las valoraciones de neutralización.

14A.1. Disoluciones patrón

▶ Los reactivos patrón usados en las valoraciones ácido-base son siempre ácidos o bases fuertes, comúnmente HCl, $HClO_4$, H_2SO_4, NaOH y KOH. Los ácidos y bases débiles no se usan como reactivos patrón porque reaccionan de forma incompleta con los analitos.

Las disoluciones patrón que se usan en las valoraciones de neutralización son ácidos o bases fuertes, ya que estas sustancias reaccionan más completamente con el analito que los ácidos o bases débiles y, por tanto, proporcionan puntos finales más definidos. Las disoluciones patrón de ácidos se preparan diluyendo las formas concentradas de los ácidos clorhídrico, perclórico o sulfúrico. Pocas veces se usa el ácido nítrico, ya que sus propiedades oxidantes entrañan la posibilidad de reacciones colaterales indeseables. *Los ácidos perclórico y sulfúrico, concentrados y calientes, son agentes oxidantes potentes y muy peligrosos.* Afortunadamente, las disoluciones diluidas frías de estos reactivos son relativamente inocuas, y pueden usarse en el laboratorio analítico sin tomar precauciones especiales, salvo protectores para los ojos.

Las disoluciones patrón de bases se preparan, por lo general, a partir de hidróxidos de sodio, de potasio y, en ocasiones, de bario. Igualmente, siempre deben usarse protectores de ojos cuando se manejan disoluciones diluidas de estos reactivos.

14A.2. Indicadores ácido-base

▶ Puede ver una lista de los indicadores ácido-base más frecuentes y sus colores al reverso de la portada de este libro. Vea también, en la lámina de color 8, fotografías que muestran los colores e intervalos de transición de 12 indicadores muy utilizados.

Muchas sustancias, tanto naturales como sintéticas, presentan una coloración que depende del pH de las disoluciones en las que se disuelven. Algunos de estos compuestos, que han sido empleados durante siglos para determinar la acidez o alcalinidad del agua, se utilizan todavía como indicadores ácido-base.

Un indicador ácido-base es un ácido orgánico o una base orgánica débil, cuya forma disociada tiene un color distinto que su base o ácido conjugados. Por ejemplo, el comportamiento del indicador ácido HIn se describe con el equilibrio:

$$\underset{\text{color del ácido}}{\mathrm{HIn}} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{color de la base}}{\mathrm{In^-}} + \mathrm{H_3O^+}$$

Al ocurrir la disociación tienen lugar cambios estructurales internos, los cuales producen el cambio de color (Figura 14.1). El equilibrio de un indicador alcalino, In, es el siguiente:

$$\underset{\text{color de la base}}{\mathrm{In}} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{color del ácido}}{\mathrm{InH^+}} + \mathrm{OH^-}$$


Simulación en el CD-ROM: Indicadores ácido-base.

En los párrafos siguientes, nos centraremos en el comportamiento de los indicadores de tipo ácido. Sin embargo, los principios pueden generalizarse fácilmente a los indicadores de tipo básico.

La expresión de la constante de equilibrio para la disociación de un indicador de tipo ácido toma la forma:

$$K_a = \frac{[\mathrm{H_3O^+}][\mathrm{In^-}]}{[\mathrm{HIn}]} \tag{14.1}$$

y reorganizando nos lleva a:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = K_a \frac{[\mathrm{HIn}]}{[\mathrm{In^-}]} \tag{14.2}$$

Se aprecia que la concentración de iones hidronio determina la proporción entre el ácido y la base conjugada del indicador, lo cual a su vez determina el color de la disolución.

El ojo humano no es muy sensible a las diferencias de color en una disolución que contiene una mezcla de HIn e In^-, en particular cuando la proporción $[HIn]/[In^-]$ es mayor que 10 o menor que 0.1. Por consiguiente, el cambio de color que detecta un observador medio ocurre dentro de un intervalo limitado de relaciones de con-

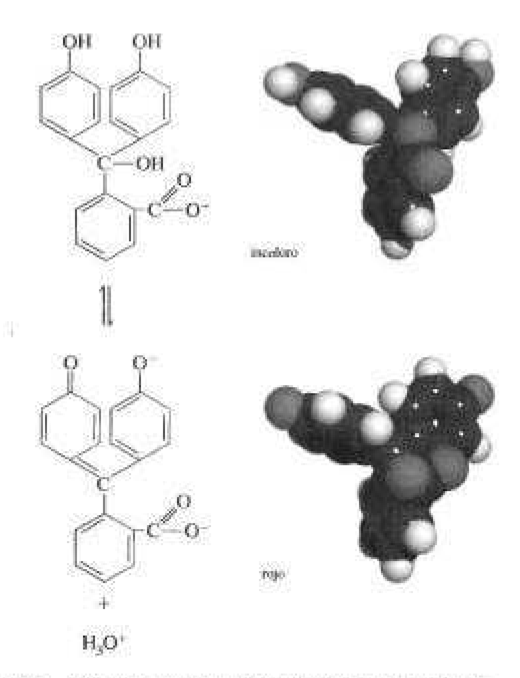


Figura 14.1. Cambios de color y modelo molecular de la fenolftaleína.

centración, aproximadamente de 10 a casi 0.1. A concentraciones menores o mayores que éstas, el color parece constante para el ojo y es independiente de la concentración. Como resultado, es posible manifestar que un indicador medio, HIn, muestra su color ácido puro cuando:

$$\frac{[\mathrm{HIn}]}{[\mathrm{In}^-]} \geq \frac{10}{1}$$

y su color básico puro cuando:

$$\frac{[\mathrm{HIn}]}{[\mathrm{In}^-]} \leq \frac{1}{10}$$

El color parece ser intermedio para relaciones de concentración que se encuentren entre estos dos valores. Por supuesto, estos valores varían mucho de un indicador a otro. Además, las personas difieren mucho en su capacidad para distinguir los colores, y una persona con ceguera para los colores no distinguiría ningún cambio de color en absoluto.

Si se sustituyen las dos relaciones de concentración en la Ecuación 14.2, es posible establecer el intervalo de concentraciones de iones hidronio necesario para que cambie de color el indicador. Entonces, para el color ácido puro:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = 10K_a$$

y, de la misma manera, para el color alcalino puro:

$$[H_3O^+] = 0.1K_a$$

Para obtener el intervalo de pH del indicador, se toman los logaritmos negativos en las dos expresiones:

► El intervalo de pH de transición aproximado de muchos indicadores de tipo ácido es aproximadamente de p*Ka* ± 1.

$$\text{pH(color ácido)} = -\log (10K_a) = pK_a + 1$$

$$\text{pH(color alcalino)} = -\log (0.1K_a) = pK_a - 1$$

$$\textbf{intervalo de pH del indicador} = pK_a \pm 1 \qquad (14.3)$$

Esta expresión muestra que un indicador con constante de disociación ácida de 1×10^{-5} ($pK_a = 5$) habitualmente cambia de color cuando el pH de la disolución en la que está disuelto cambia de 4 a 6 (Figura 14.2). Con algunos cálculos adicionales es posible derivar una relación similar para un indicador alcalino.

Errores de valoración con indicadores ácido-base

Son dos los tipos de errores en las valoraciones ácido-base. El primero es un error determinado que ocurre cuando el pH con el cual se modifica el color del indicador difiere del pH correspondiente al punto de equivalencia. Este tipo de error se minimiza casi siempre si se selecciona cuidadosamente el indicador o se realiza una corrección mediante una disolución blanco.

El segundo tipo es un error indeterminado que se origina por la limitada capacidad del ojo humano para distinguir de manera reproducible el color intermedio del indicador. La magnitud de este error depende del cambio de pH por mililitro de reactivo en el punto de equivalencia, de la concentración del indicador y de la sensibilidad del ojo a los dos colores de indicador. La incertidumbre visual del observador medio con un indicador ácido-base se sitúa en el intervalo de ±0.5 a ±1 unidad de pH. Esta incertidumbre disminuye a menudo ±0.1 unidad de pH si se compara el color de la disolución que se valora con el de un patrón de referencia que contiene una cantidad similar del indicador con el pH apropiado. Por supuesto, estas incertidumbres son aproximaciones que varían mucho de un indicador a otro y de una persona a otra.



Figura 14.2. La tonalidad del indicador en función del pH ($pK_a = 5.0$).

Variables que influyen en el comportamiento de los indicadores

La temperatura, la fuerza iónica del medio y la presencia de disolventes orgánicos y partículas coloidales influyen en el intervalo de pH en el que un indicador dado presenta el cambio de color. Algunos de estos efectos, en particular los dos últimos, pueden hacer que el intervalo de transición se desplace una o más unidades de pH[1].

Indicadores ácido-base más comunes

La lista de indicadores ácido-base es grande y abarca diversos compuestos orgánicos. Están disponibles indicadores para casi cualquier intervalo de pH que interese. En la Tabla 14.1 se mencionan algunos indicadores muy utilizados y

[1] Véase un análisis de estos efectos en H. A. Laitinen y W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2.ª ed., pp. 48-51, Nueva York: McGraw-Hill, 1975.

TABLA 14.1
Algunos indicadores ácido-base importantes

Nombre común	Intervalo de transición de pH	pK_a*	Cambio de color†	Tipo de indicador‡
Azul de timol	1.2-2.8	1.65§	R-am	1
	8.0-9.6	8.96§	Am-az	
Amarillo de metilo	2.9-4.0		R-am	2
Anaranjado de metilo	3.1-4.4	3.46§	R-an	2
Verde de bromocresol	3.8-5.4	4.66§	Am-az	1
Rojo de metilo	4.2-6.3	5.00§	R-am	2
Púrpura de bromocresol	5.2-6.8	6.12§	Am-p	1
Azul de bromotimol	6.2-7.6	7.10§	Am-az	1
Rojo de fenol	6.8-8.4	7.81§	Am-r	1
Púrpura de cresol	7.6-9.2		Am-p	1
Fenolftaleína	8.3-10.0		In-r	1
Timolftaleína	9.3-10.5		In-az	1
Amarillo de alizarina GG	10-12		In-am	2

* Con fuerza iónica de 0.1.
† Az = azul; in = incoloro; an = anaranjado; p = púrpura; r = rojo; am = amarillo.
‡ (1) tipo ácido: $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$; (2) tipo básico: $In + H_2O \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$.
§ Para la reacción $InH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In$.

sus propiedades. Advierta que los intervalos de transición varían de 1.1 a 2.2, con una media de casi 1.6 unidades. En la gráfica a color tras la portada del libro se muestran esos indicadores y varios más, junto con sus intervalos de transición.

14B VALORACIONES DE ÁCIDOS Y BASES FUERTES

◄ En disoluciones de un ácido fuerte con concentración mayor de 1×10^{-6} M, podemos suponer que la concentración de equilibrio de H_3O^+ es igual a la concentración analítica del ácido. Lo mismo es válido con respecto de $[OH^-]$ en disoluciones de bases fuertes.

Los iones hidronio en disolución acuosa de un ácido fuerte tienen dos orígenes: (1) la reacción del ácido con el agua y (2) la disociación del agua misma. Sin embargo, en todas las disoluciones salvo en las más diluidas, la contribución del ácido fuerte excede con mucho la del disolvente. De esta forma, para una disolución de HCl con concentración mayor de 10^{-6} M, es posible escribir:

$$[H_3O^+] = c_{HCl} + [OH^-] \approx c_{HCl}$$

donde $[OH^-]$ es la contribución de iones hidronio derivados de la disociación del agua. Una relación análoga se aplica a una disolución de una base fuerte, como el hidróxido de sodio, como es:

$$[OH^-] = c_{NaOH} + [H_3O^+] \approx c_{NaOH}$$

14B.1. Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte

◄ Antes del punto de equivalencia, el pH se calcula a partir de la concentración molar del ácido que no reacciona.

Este capítulo y varios de los siguientes se centran en el cálculo de las *hipotéticas* curvas de valoración de pH frente al volumen de valorante. Se distingue entre las curvas elaboradas al calcular los valores del pH y las curvas de valoración *expe-*

► Después del punto de equivalencia, primero se calcula el pOH y luego el pH. Recuerde que $pH = pK_w - pOH = 14.00 - pOH$.

rimentales observadas. Para construir la curva hipotética que resulta de valorar una disolución de un ácido fuerte con una base fuerte se deben efectuar tres tipos de cálculo. Cada uno de ellos corresponde a una etapa distinta de la valoración: (1) preequivalencia, (2) equivalencia y (3) postequivalencia. En la etapa de preequivalencia, la concentración del ácido se calcula a partir de su concentración inicial y la cantidad de base que se añade. En el punto de equivalencia, los iones hidronio e hidróxido están presentes en concentraciones iguales, y la concentración de iones hidronio se deriva directamente de la constante del producto iónico del agua. La concentración analítica del exceso de base se determina en la etapa de postequivalencia, y se supone que la concentración de iones hidróxido es igual a la analítica o a un múltiplo de ésta. Este procedimiento es análogo al método aplicado en la valoración del cloruro de plata del Ejemplo 13.10.

Una manera apropiada de transformar la concentración de hidróxido en pH es tomar el logaritmo negativo en ambos lados de la igualdad en la expresión de la constante del producto iónico del agua. Por tanto,

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$-\log K_w = -\log [H_3O^+][OH^-] = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$$

$$pK_w = pH + pOH$$

$$-\log 10^{-14} = pH + pOH = 14.00$$

EJEMPLO 14.1

Genere la curva de valoración hipotética que resulta de valorar 50.00 mL de HCl 0.0500 M con NaOH 0.1000 M.

Punto inicial

Antes de agregar la base, la disolución es 0.0500 M en H_3O^+, y

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0.0500 = 1.30$$

Después de la adición de 10.00 mL de reactivo

La concentración de iones hidronio disminuye como resultado de la reacción con la base y la dilución. De este modo, la concentración analítica de HCl es

$$c_{HCl} = \frac{\text{milimoles de HCl después de la adición de NaOH}}{\text{volumen total de disolución}}$$

$$= \frac{\text{milimoles originales de HCl} - \text{milimoles de NaOH añadidos}}{\text{volumen total de disolución}}$$

$$= \frac{(50.00 \text{ mL} \times 0.0500 \text{ M}) - (10.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ M})}{50.00 \text{ mL} + 10.00 \text{ mL}}$$

$$= \frac{(2.500 \text{ mmol} - 1.000 \text{ mmol})}{60.00 \text{ mL}} = 2.500 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = 2.500 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{y } pH = -\log [H_3O^+] = -\log (2.500 \times 10^{-2}) = 1.60$$

TABLA 14.2
Cambios del pH durante la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte

	pH	
Volumen de NaOH, mL	50.00 mL de 0.0500 M HCl con 0.100 M NaOH	50.00 mL de 0.000500 M HCl con 0.00100 M NaOH
0.00	1.30	3.30
10.00	1.60	3.60
20.00	2.15	4.15
24.00	2.87	4.87
24.90	3.87	5.87
25.00	7.00	7.00
25.10	10.12	8.12
26.00	11.12	9.12
30.00	11.80	9.80

De la misma manera se calculan puntos adicionales que definen la curva en la región que está antes del punto de equivalencia. Los resultados de esos cálculos se muestran en la segunda columna de la Tabla 14.2.

Después de la adición de 25.00 mL de reactivo: el punto de equivalencia
En el punto de equivalencia no hay exceso de HCl ni de NaOH, por lo que las concentraciones de iones hidronio e hidróxido deben ser iguales. La sustitución de esta igualdad en la constante del producto iónico del agua lleva a

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1.00 \times 10^{-14}} = 1.00 \times 10^{-7}\,M$$

$$pH = -\log(1.00 \times 10^{-7}) = 7.00$$

◄ En el punto de equivalencia, la disolución es neutra y el pH = 7.00.

Después de la adición de 25.10 mL de reactivo
La disolución contiene ahora un exceso de NaOH y puede escribirse

$$c_{NaOH} = \frac{\text{milimoles de NaOH añadidos} - \text{milimoles originales de HCl}}{\text{volumen total de disolución}}$$

$$= \frac{25.10 \times 0.100 - 50.00 \times 0.0500}{75.10} = 1.33 \times 10^{-4}\,M$$

y la concentracion de equilibrio de iones hidróxido es

$$[OH^-] = c_{NaOH} = 1.33 \times 10^{-4}\,M$$

$$pOH = -\log(1.33 \times 10^{-4}) = 3.88$$

y

$$pH = 14.00 - 3.88 = 10.12$$

Del mismo modo se calculan los datos adicionales que definen la curva más allá del punto de equivalencia. Los resultados de esos cálculos se muestran en la Tabla 14.2.

RECUADRO 14.1

Empleo de la ecuación de balance de carga para construir curvas de valoración

En el Ejemplo 14.1, se genera una curva de valoración ácido-base a partir de la estequiometría de la reacción. Es posible demostrar que todos los puntos de la curva se pueden calcular también a partir de la ecuación del balance de carga.

En el sistema tratado en el Ejemplo 14.1, la ecuación del balance de carga viene dada por

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

donde las concentraciones de iones sodio y cloruro vienen dadas por

$$[Na^+] = \frac{V_{NaOH}c_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_{HCl}}$$

$$[Cl^-] = \frac{V_{HCl}c_{HCl}}{V_{NaOH} + V_{HCl}}$$

Es posible reescribir la primera ecuación en la forma siguiente:

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-] - [Na^+]$$

Para volúmenes de NaOH inferiores a los del punto de equivalencia, $[OH^-] \ll [Cl^-]$, de modo que

$$[H_3O^+] \approx [Cl^-] - [Na^+]$$

y

$$[H_3O^+] = \frac{V_{HCl}c_{HCl}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} - \frac{V_{NaOH}c_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} = \frac{V_{HCl}c_{HCl} - V_{NaOH}c_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}$$

En el punto de equivalencia, $[Na^+] = [Cl^-]$ y

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_w}$$

Después del punto de equivalencia, $[H_3O^+] \ll [Na^+]$, y la ecuación original se reordena a

$$[OH^-] \approx [Na^+] - [Cl^-]$$

$$= \frac{V_{NaOH}c_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_{HCl}} - \frac{V_{HCl}c_{HCl}}{V_{NaOH} + V_{HCl}} = \frac{V_{NaOH}c_{NaOH} - V_{HCl}c_{HCl}}{V_{NaOH} + V_{HCl}}$$

Efecto de la concentración

Los dos conjuntos de datos de la Tabla 14.2 y las gráficas de la Figura 14.3 muestran los efectos de las concentraciones del reactivo y del analito en las curvas de valoración de neutralización de ácidos fuertes. Advierta que con NaOH 0.1 M

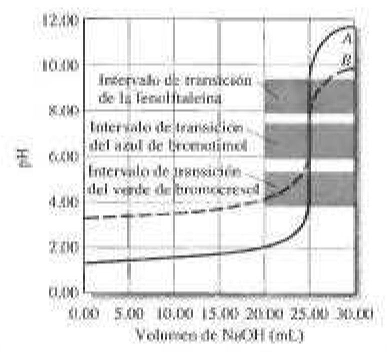


Figura 14.3. Curvas de valoración de HCl con NaOH. Curva *A*: 50.00 mL de 0.0500 M HCl con 0.1000 M NaOH. Curva *B*: 50.00 mL de 0.000500 M HCl con 0.001000 M NaOH.

como valorante, el cambio de pH en la región del punto de equivalencia es considerable. Con NaOH 0.001 M, el cambio es notablemente menor pero aún significativo.

Elección del indicador

En la Figura 14.3 se muestra que, cuando la concentración del reactivo es cercana a 0.1 M, la elección del indicador no resulta crítica. Aquí, las diferencias de volumen en la valoración con los tres indicadores mostrados son de la misma magnitud que las incertidumbres asociadas a la lectura de la bureta, por lo que son despreciables. Sin embargo, advierta que para una valoración de reactivo 0.001 M, el verde de bromocresol no es apropiado, ya que el cambio de color ocurre en un intervalo de 5 ml mucho antes del punto de equivalencia. El empleo de la fenolftaleína está sujeto a las mismas objeciones. Así pues, de los tres indicadores, sólo el azul de bromotimol proporciona un punto final satisfactorio con un error sistemático mínimo en la valoración de la disolución más diluida.

14B.2. Valoración de una base fuerte con un ácido fuerte

Las curvas de valoración de bases fuertes se derivan de manera análoga a las de ácidos fuertes. Hasta antes del punto de equivalencia, la disolución es muy alcalina, y la concentración de iones hidróxido guarda relación numérica con la molaridad analítica de la base. La disolución es neutra en el punto de equivalencia y se vuelve ácida en la región que está después de este punto; entonces, la concentración de iones hidronio es igual a la concentración analítica del exceso de ácido fuerte.

EJEMPLO 14.2

Calcule el pH durante la valoración de 50.00 ml de NaOH 0.0500 M con HCl 0.1000 M después de la adición de los siguientes volúmenes de reactivo: (a) 24.50 ml, (b) 25.00 ml y (c) 25.50 ml.

(a) Con la adición de 24.50 mL, $[H_3O^+]$ es muy pequeña y no se puede calcular a partir de consideraciones estequiométricas, pero puede obtenerse de $[OH^-]$:

(Continúa)

$$[OH^-] = c_{NaOH} = \frac{\text{mmoles originales de NaOH} - \text{mmoles de HCl añadidos}}{\text{volumen total de disolución}}$$

$$= \frac{50.000.0500 - 24.500.100}{50.0024.50} = 6.71\bar{1}0^{-4}\ M$$

$$[H_3O] = K_w(6.7110^{-4}) = 1.0010^{-14}(6.7110^{-4})$$

$$= 1.4910^{-11}\ M$$

$$pH = -\log(1.4910^{-11}) = 10.83$$

(b) Éste es el punto de equivalencia, donde $[H_3O^+] = [OH^-]$

$$H_3O = K_w = 1.00 \times 10^{-14} = 1.00 \times 10^{-7}\ M$$

$$pH = -\log(1.00 \times 10^{-7}) = 7.00$$

(c) con la adición de 25.50 mL, se tiene

$$[H_3O^+] = c_{HCl} = \frac{(25.50 \times 0.100 - 50.00 \times 0.0500}{75.50}$$

$$= 6.62 \times 10^{-4}\ M$$

$$pH = -\log(6.62 \times 10^{-4}) = 3.18$$

Las curvas de valoración de NaOH 0.0500 M y 0.00500 M con HCl 0.1000 M y 0.0100 M se muestran en la Figura 14.4. La selección del indicador se basa en las mismas consideraciones descritas para la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte.

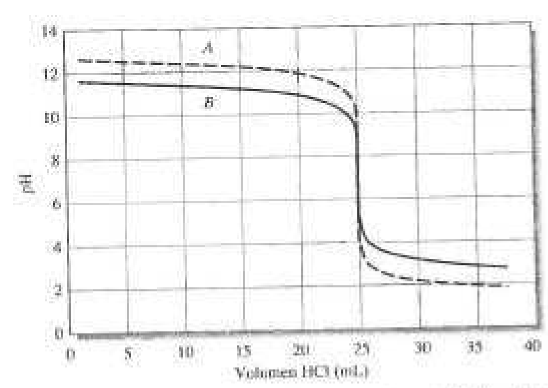


Figura 14.4. Curvas de valoración de NaOH con HCl. Curva *A*: 50.00 mL de NaOH 0.00500 M con HCL. Curva *B*: 50.00 mL de NaOH 0.00500 M con HCl 0.0100 M.

RECUADRO 14.2

¿Cuántas cifras significativas deben conservarse en los cálculos de curvas de valoración?

Las concentraciones calculadas en la región del punto de equivalencia de las curvas de valoración tienen generalmente poca precisión, ya que se basan en pequeñas diferencias entre números grandes. Por ejemplo, en el cálculo de c_{NaOH} después de añadir 25.10 mL de NaOH en el Ejemplo 14.1, se sabe que el numerador $(2.510 - 2.500 = 0.010)$ tiene sólo dos cifras significativas. Sin embargo, para minimizar el error de redondeo se conservan tres cifras en c_{NaOH} (1.33×10^{-4}) y se pospone el redondeo hasta calcular el pOH y pH.

En el redondeo de los valores calculados de las funciones p, ha de recordar (Sección 6D.2) que *es la mantisa del logaritmo* (es decir, el número que está a la derecha del punto decimal) *la que debe redondearse para incluir sólo las cifras significativas*, ya que la característica (el número que está a la izquierda del punto decimal) sirve sólo para localizar dicho punto. Afortunadamente, la limitada precisión de los datos que se calculan no impide detectar los grandes cambios de las funciones p característicos de muchos puntos de equivalencia. Por lo general, en los cálculos de datos para curvas de valoración, se redondean las funciones p a dos lugares a la derecha del punto decimal, sin importar que se precise o no el redondeo.

14C CURVAS DE VALORACIÓN DE ÁCIDOS DÉBILES

Para derivar una curva de valoración de un ácido débil (o una base débil), se necesitan cuatro tipos de cálculo claramente distintos:

1. Al principio, la disolución contiene sólo un ácido débil, o bien una base débil, y el pH se calcula a partir de la concentración de ese soluto y su constante de disociación.
2. Tras añadir varias fracciones del valorante (hasta cantidades muy cercanas, pero no iguales, a la cantidad equivalente), la disolución consiste en una serie de tampones. El pH de cada tampón se calcula a partir de las concentraciones analíticas de la base o del ácido conjugado y de las concentraciones residuales del ácido o base débil.
3. En el punto de equivalencia, la disolución contiene sólo el conjugado del ácido o base débil que se valora (es decir, una sal), y el pH se calcula a partir de la concentración de este producto.
4. Después del punto de equivalencia, el exceso del ácido o base fuerte valorante proporciona al producto de la reacción la naturaleza ácida o básica, en una extensión tal que el pH de la disolución viene determinado mayoritariamente por la concentración del exceso de valorante.

◄ Las curvas de valoración de ácidos fuertes y débiles son idénticas justo después del punto de equivalencia. Esto mismo es válido para las bases fuertes y débiles.

EJEMPLO 14.3

Genere una curva para la valoración de 50.00 mL de ácido acético 0.1000 M con hidróxido de sodio 0.1000 M.

(Continúa)

pH inicial

En primer término, es necesario calcular el pH de la disolución de HOAc 0.1000 M con la Ecuación 9.22:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_{HOAc}} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.100} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$pH = -\log(1.32 \times 10^{-3}) = 2.88$$

pH tras la adición de 5.00 mL de reactivo

Se ha generado un tampón consistente en NaOAc y HOAc. Las concentraciones analíticas de los dos componentes son

$$c_{HOAc} = \frac{50.00 \text{ mL} \times 0.100 \text{ M} - 5.00 \text{ mL} \times 0.100 \text{ M}}{60.00 \text{ mL}} = \frac{4.500}{60.00} \text{ M}$$

$$c_{NaOAc} = \frac{5.00 \text{ mL} \times 0.100 \text{ M}}{60.00 \text{ mL}} = \frac{0.500}{60.00} \text{ M}$$

Ahora, para el volumen de 5.00 mL, se sustituyen las concentraciones de HOAc y OAc^- en la expresión de constante de disociación del ácido acético, y se obtiene

$$K_a = \frac{[H_3O^+](0.500/60.00)}{4.500/60.00} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = 1.58 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$pH = 3.80$$

Advierta que el volumen total de la disolución está presente en el numerador y denominador, por lo que se elimina en la expresión de $[H_3O^+]$. Con cálculos similares a éste se obtienen puntos de la curva en toda la región del tampón. Los datos de estos cálculos se presentan en la segunda columna de la Tabla 14.3.

TABLA 14.3

Cambios del pH durante la valoración de un ácido débil con una base fuerte

	pH	
Volumen de NaOH, mL	50.00 mL de 0.1000 M HOAc con 0.1000 M NaOH	50.00 mL de 0.001000 M HOAc con 0.001000 M NaOH
0.00	2.88	3.91
10.00	4.16	4.30
25.00	4.76	4.80
40.00	5.36	5.38
49.00	6.45	6.46
49.90	7.46	7.47
50.00	8.73	7.73
50.10	10.00	8.09
51.00	11.00	9.00
60.00	11.96	9.96
70.00	12.22	10.25

pH tras la adición de 25.00 mL de reactivo

Al igual que en cálculos previos, las concentraciones analíticas de los dos componentes son:

$$c_{HOAc} = \frac{50.00 \text{ mL} \times 0.100 \text{ M} - 25.00 \text{ mL} \times 0.100 \text{ M}}{60.00 \text{ mL}} = \frac{2.500}{60.00} \text{ M}$$

$$c_{NaOAc} = \frac{25.00 \text{ mL} \times 0.100 \text{ M}}{60.00 \text{ mL}} = \frac{2.500}{60.00} \text{ M}$$

Ahora, para el volumen de 25.00 mL, se sustituyen las concentraciones de HOAc y OAc^- en la expresión de la constante de disociación del ácido acético y se obtiene

$$K_a = \frac{[H_3O^+](\cancel{2.500/60.00})}{\cancel{2.500/60.00}} = [H_3O^+] = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$pH = pK_a = 4.76$$

En este punto de la valoración, tanto la concentración analítica del ácido y de la base conjugada como el volumen total de la disolución se eliminan en la expresión de $[H_3O^+]$.

pH en el punto de equivalencia

En el punto de equivalencia, todo el ácido acético se ha convertido en acetato sódico. Así pues, la disolución es similar a una disolución de esa sal en agua, y el cálculo del pH es idéntico al que se muestra en el Ejemplo 9.10 (página 253) para una base débil. En el presente ejemplo, la concentración de NaOAc es 0.0500 M. Por lo tanto,

$$OAc^- + H_2O \rightleftharpoons HOAc + OH^-$$

$$[OH^-] = [HOAc]$$

$$[OAc^-] = 0.0500 - [OH^-] \approx 0.0500$$

La sustitución en la expresión de constante de disociación básica de OAc^- lleva a

$$\frac{[OH^-]^2}{0.0500} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.71 \times 10^{-10}$$

$$[OH^-] = \sqrt{0.0500 \times 5.71 \times 10^{-10}} = 5.34 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$pH = 14.00 - (-\log 5.34 \times 10^{-6}) = 8.73$$

◄ Observe que el pH en el punto de equivalencia de esta valoración es mayor de 7. La disolución es básica.

pH tras la adición de 50.01 mL de base

Después de agregar 50.01 mL de NaOH, tanto el exceso de base como los iones acetato son fuentes de iones hidróxido. Sin embargo, la contribución de los iones acetato es pequeña, ya que el exceso de base fuerte inhibe la reacción del acetato con el agua. Este hecho se hace evidente cuando consideramos que la concentración de iones hidróxido es de sólo 5.35×10^{-6} en el punto de equivalencia; al

(Continúa)

agregar una mínima cantidad en exceso de base fuerte, la contribución de la reacción del acetato es incluso menor. Entonces, se tiene:

$$[OH^-] \approx c_{NaOH} = \frac{50.01 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ M} - 50.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ M}}{100.01 \text{ mL}}$$

$$= 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$pH = 14.00 - [-\log(1.00 \times 10^{-5})] = 9.00$$

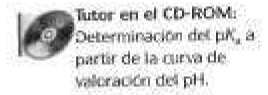
Advierta que la curva de valoración de un ácido débil con un base fuerte es idéntica a la de un ácido fuerte con una base fuerte en la región justo después del punto de equivalencia.

En la Tabla 14.3 y la Figura 14.5 se comparan los valores de pH calculados en este ejemplo con los de una valoración más diluida. El efecto de la concentración se describe en la Sección 14C.1.

▶ En el punto de semineutralización de la valoración de un ácido débil, $[H_3O^+] = K_a$ o $pH = pK_a$.

▶ En el punto de semineutralización de la valoración de una base débil, $[OH^-] = K_b$ o $pOH = pK_b$.

Observe que, en el Ejemplo 14.3, las concentraciones analíticas del ácido y la base conjugada son idénticas cuando se ha neutralizado la mitad del ácido (después de añadir exactamente 25.00 mL de base en este caso). Por lo tanto, estos términos se eliminan en la expresión de la constante de equilibrio, y la concentración de iones hidronio es numéricamente igual a la constante de disociación. De igual modo, en la valoración de una base débil, la concentración de iones hidróxido es numéricamente igual a la constante de disociación de la base en el punto medio de la curva de valoración. Además, la capacidad de tamponamiento de cada una de las disoluciones es máxima en dicho punto. Estos puntos reciben a menudo el nombre de **puntos de semineutralización**.



Tutor en el CD-ROM: Determinación del pK_a a partir de la curva de valoración del pH.

RECUADRO 14.3

Determinación de constantes de disociación de ácidos y bases débiles

Las constantes de disociación de ácidos y bases débiles se determinan habitualmente monitorizando el pH de la disolución mientras se valora el ácido o la base. Se usa un electrodo de pH de vidrio (Sección 21D.3) para las medidas. En el caso de un ácido, el valor del pH cuando se ha neutralizado el ácido exactamente a la mitad es numéricamente igual a pK_a. Si se trata de una base débil, el pH en la semineutralización debe ser el pOH, que es igual al pK_b.

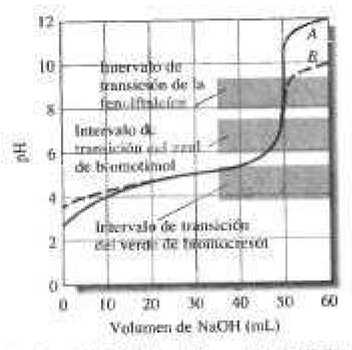


Figura 14.5. Curva de valoración del ácido acético con hidróxido de sodio. Curva *A*: un ácido 0.1000 M con una base 0.1000 M. Curva *B*: un ácido 0.001000 M con una base 0.001000 M.

14C.1. Efecto de la concentración

La segunda y tercera columna de la Tabla 14.3 contienen los datos de pH de las valoraciones de ácido acético 0.1000 y 0.001000 M con disoluciones de hidróxido de sodio de la misma concentración. En el cálculo de los valores para el ácido más diluido, ninguna de las aproximaciones mostradas en el Ejemplo 14.3 fueron válidas, de modo que se necesitó resolver una ecuación cuadrática hasta después del punto de equivalencia. En la región postequivalencia predomina el exceso de OH^-, por lo que basta con el cálculo sencillo.

◄ RETO: Demuestre que los valores de pH de la tercera columna de la Tabla 14.3 son correctos.

La Figura 14.5 es una gráfica de los datos de la Tabla 14.3. Observe que los valores iniciales de pH son más altos, y que el pH en el punto de equivalencia es menor para la disolución más diluida (curva *B*). Sin embargo, los valores de pH difieren sólo levemente para valores intermedios de volumen de valorante, como consecuencia de la acción tampón del sistema ácido acético/acetato sódico que está presente en dicha región. En la Figura 14.5 se confirma de manera gráfica que el pH de las disoluciones tampón es en gran medida independiente de la dilución. Note que el cambio del OH^- en las cercanías del punto de equivalencia disminuye a medida que se reducen las concentraciones del analito y reactivo. Este efecto es análogo al de la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte (Figura 14.3).

14C.2. Efecto de la compleción de la reacción

En la Figura 14.6 se muestran las curvas de valoración de disoluciones 0.1000 M de ácidos con diferentes constantes de disociación. Advierta que el cambio de pH en la región del punto de equivalencia disminuye a medida que el ácido se vuelve más débil; es decir, que la reacción entre el ácido y la base es menos completa.

14C.3. Elección del indicador: viabilidad de la valoración

En las Figuras 14.5 y 14.6 se muestra cómo la elección del indicador está más limitada en la valoración de un ácido débil que en el caso de un ácido fuerte. Por ejemplo, en la Figura 14.5 se ilustra que el verde de bromocresol es totalmente inadecuado para la valoración de ácido acético 0.1000 M. El azul de bromotimol no funciona tampoco, ya que su cambio de color completo ocurre con un intervalo de volumen

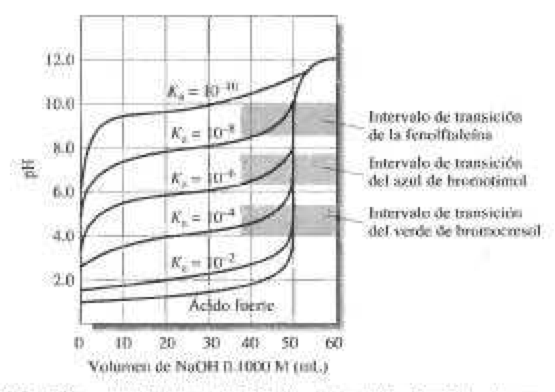


Figura 14.6. Efecto de la fortaleza del ácido (constante de disociación) en las curvas de valoración. Cada curva corresponde a la valoración de 50.00 mL de ácido 0.1000 M con una base 0.1000 M.

de valorante de unos 47 a 50 mL de base 0.1000 M. Un indicador con cambio de color en la región alcalina, como la fenolftaleína, debe proporcionar un punto final claro, con un error de valoración mínimo.

El cambio de pH del punto final asociado a la valoración de ácido acético 0.001000 M (curva *B* de la Figura 14.5) es tan pequeño que probablemente se introduciría un error de valoración significativo, independientemente de cuál fuera el indicador. No obstante, el uso de un indicador con un intervalo de transición ubicado entre el de la fenolftaleína y el del azul de bromotimol, junto con un patrón de comparación de color adecuado, posibilitaría establecer el punto final de esta valoración con una buena reproducibilidad.

En la Figura 14.6 se observa que esto mismo ocurre a medida que disminuye la potencia del ácido que se valora. En la valoración de una disolución de ácido 0.1000 M con constante de disociación de 10^{-8}, se puede lograr una precisión del orden de ± 2 ppt siempre y cuando se cuente con un patrón de comparación de color apropiado. Si las disoluciones están más concentradas, es posible valorar ácidos un poco más débiles con una precisión razonable.

Resumen de hoja de cálculo En la sección de valoraciones ácido-base del Capítulo 7 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* se usa un enfoque de ecuación maestra para efectuar los cálculos y representar una curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte. Se utiliza la función Buscar objetivo de Excel para resolver la expresión del balance de carga con la concentración de H_3O^+ y el pH.

14D CURVAS DE VALORACIÓN DE BASES DÉBILES

Los cálculos necesarios para trazar la curva de valoración de una base débil son análogos a los de un ácido débil.

EJEMPLO 14.4

Se valora una alícuota de 50.00 mL de NaCN 0.0500 M con HCl 0.1000 M. La reacción es

$$CN^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HCN + H_2O$$

Calcule el pH después de la adición de: (a) 0.00, (b) 10.00, (c) 25.00 y (d) 26.00 mL de ácido.

(a) 0.00 mL de reactivo

El pH de la disolución de NaCN se puede determinar con el método que se muestra en el Ejemplo 9.10 (página 253):

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

$$K_b = \frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} = 1.61 \times 10^{-5}$$

$$[OH^-] = [HCN]$$

$$[CN^-] = c_{NaCN} - [OH^-] \approx c_{NaCN} = 0.050 \text{ M}$$

Al sustituir en la expresión de la constante de disociación y reorganizando los términos nos da

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c_{NaCN}} = \sqrt{1.61 \times 10^{-5} \times 0.0500} = 8.97 \times 10^{-4}$$

$$pH = 14.00 - (-\log 8.97 \times 10^{-4}) = 10.95$$

(b) 10.00 mL de reactivo

La adición de ácido da lugar a un tampón cuya composición viene dada por

$$c_{NaCN} = \frac{50.00 \times 0.0500 - 10.00 \times 0.1000}{60.00} = \frac{1.500}{60.00}\,M$$

$$c_{HCN} = \frac{10.00 \times 0.1000}{60.00} = \frac{1.000}{60.00}\,M$$

Estos valores se sustituyen ahora en la expresión de la constante de disociación ácida de HCN para obtener directamente $[H_3O^+]$ (véase nota al margen):

$$[H_3O^+] = \frac{6.2 \times 10^{-10} \times (1.000/\cancel{60.00})}{1.500/\cancel{60.00}} = 4.13 \times 10^{-10}$$

$$pH = -\log(4.13 \times 10^{-10}) = 9.38$$

◄ RETO: Demuestre que el pH del tampón puede calcularse con K_a para HCN, como se hace aquí, o de manera igualmente satisfactoria con K_b. Se usa la primera porque permite obtener directamente $[H_3O^+]$; con K_b se obtiene $[OH^-]$.

(c) 25.00 mL de reactivo

Este volumen corresponde al punto de equivalencia, donde la especie de soluto principal es el ácido débil HCN. Entonces,

$$c_{HCN} = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.00} = 0.03333\ M$$

Al aplicar la Ecuación 9.22 se obtiene

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_{HCN}} = \sqrt{6.2 \times 10^{-10} \times 0.03333} = 4.45 \times 10^{-6}\,M$$

$$pH = -\log(4.45 \times 10^{-6}) = 5.34$$

◄ Puesto que la especie de soluto principal en el punto de equivalencia es HCN, el pH es ácido.

(d) 26.00 mL de reactivo

El exceso de ácido fuerte ahora presente inhibe la disociación del HCN hasta el punto en que su contribución al pH es insignificante. Por tanto,

$$[H_3O^+] = c_{HCl} = \frac{26.00 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{76.00} = 1.32 \times 10^{-3}\,M$$

$$pH = -\log(1.32 \times 10^{-3}) = 2.88$$

En la Figura 14.7 se muestran curvas de valoración hipotéticas para una serie de bases débiles de distinta fortaleza. Las curvas revelan que en el caso de bases débiles se deben usar indicadores con intervalo de transición *ácido*.

◄ Cuando valore una base débil, utilice un indicador con un intervalo de transición ácido. Al valorar un ácido débil, recurra a un indicador con un intervalo de transición alcalino.

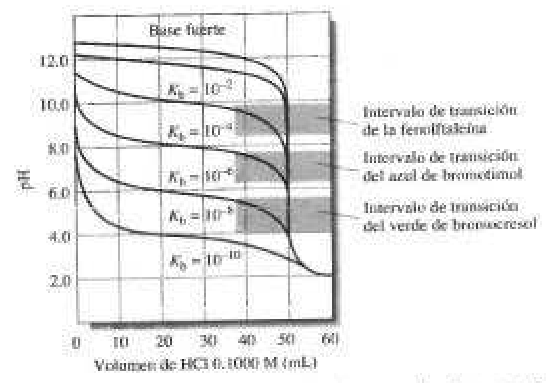


Figura 14.7. Efecto de la fortaleza de la base (K_b) en las curvas de valoración. Cada curva representa la valoración de 50.00 mL de base 0.1000 M con HCl 0.1000 M.

RECUADRO 14.4

Determinación de los valores de pK de aminoácidos

Los aminoácidos contienen tanto grupos ácidos como básicos. Por ejemplo, la estructura de la alalina se representa en la Figura 14R.1.

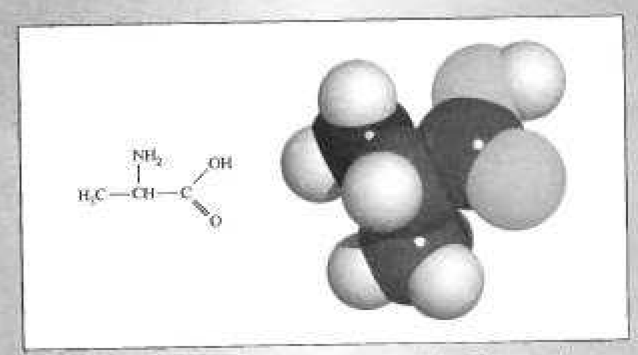


Figura 14R.1. Estructura y modelo molecular de la alanina. Esta sustancia es un aminoácido. Puede existir de dos formas que son imágenes especulares, las formas izquierda (L) y derecha (D). Todos los aminoácidos naturales son (L).

El grupo amino se comporta como base, y el grupo carboxilo, como ácido. En disolución acuosa, el aminoácido es una molécula con ionización interna, o «zwitterión», en la que el grupo amino adquiere un protón y, con ello, queda cargado positivamente. El grupo carboxilo, en cambio, pierde el protón y adquiere carga negativa.

Los valores de p*K* de aminoácidos se pueden determinar convenientemente con el procedimiento general que se describe en el Recuadro 14.3. El zwitterión tiene carácter ácido y básico a la vez, por lo que es posible determinar los dos

valores de pK. El pK de desprotonación del grupo amino protonado puede determinarse al añadir la base, y el pK de protonación del grupo carboxilo, al agregar el ácido. En la práctica, se prepara una disolución de una concentración conocida del aminoácido. Por lo tanto, se conoce la cantidad de ácido o base que debe añadirse para llegar a la mitad del camino hasta el punto de equivalencia. En la Figura 14R.2 se muestra una curva de pH frente al volumen de ácido o base añadidos. La valoración comienza aquí en el punto medio de la gráfica (adición de 0.00 mL), y se lleva sólo hasta un punto que es la mitad del volumen de equivalencia. Obsérvese que en este ejemplo de la alanina se necesita un volumen de 20.00 mL de HCl para la protonación completa del grupo carboxilo. La adición de ácido al zwitterión hace que se obtenga la curva de la izquierda. Con un volumen de 10.00 mL de HCl agregado, el pH es igual al pK_a del grupo carboxilo, 2.35.

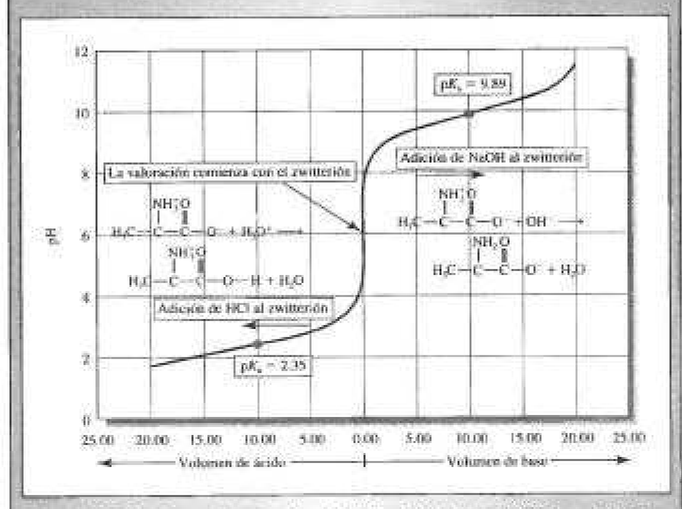


Figura 14R.2. Curvas de valoración de 20.00 mL de alanina 0.1000 M con NaOH 0.1000 M y HCl 0.1000 M. Observe que el zwitterión está presente antes de que se agregue el ácido o la base. Añadir el ácido origina la protonación del grupo carboxilato, con pK_a de 2.35. Agregar la base provoca la reacción con el grupo amino protonado, con pK_a = 9.89.

La adición de NaOH al zwitterión permite determinar el valor de pK para la desprotonación del grupo NH_3^+. Se requieren 20.00 mL de base para la desprotonación completa. Con la adición de un volumen de 10.00 mL de NaOH, el pH es igual al pK_a del grupo amino, 9.89. De la misma forma pueden obtenerse a menudo los valores de pK_a de otros aminoácidos y de biomoléculas más complejas, como los péptidos y proteínas. Ciertos aminoácidos tienen varios grupos carboxilo o amino. Un ejemplo de ello es el ácido aspártico (Figura 14F.3).

(Continúa)

HO—C(=O)—CH$_2$—CH(NH$_2$)—C(=O)—OH

Figura 14R.3. El ácido aspártico es un aminoácido con dos grupos carboxilo. Se puede combinar con la fenilalanina para producir el edulcorante artificial aspartame, más dulce y con menos calorías que el azúcar común (sacarosa).

Es importante señalar que, en general, los aminoácidos no pueden determinarse cuantitativamente mediante valoración directa, ya que es frecuente que los puntos finales para protonar o desprotonar por completo al zwitterión sean indistinguibles. Los aminoácidos se determinan normalmente por cromatografía líquida de alta resolución (Capítulo 32) o por métodos espectroscópicos (Parte V).

14E COMPOSICIÓN DE LAS DISOLUCIONES DURANTE LAS VALORACIONES ÁCIDO-BASE

Con frecuencia nos resulta interesante conocer los cambios de composición que ocurren cuando se valora una disolución de un ácido débil, o bien de una base débil. Estos cambios se pueden visualizar mediante una representación gráfica de la concentración de equilibrio *relativo* del ácido débil α_0 y la concentración de equilibrio *relativo* de la base conjugada α_1 en función del pH de la disolución.

Las rectas α_0 y α_1 de la Figura 14.8 se calcularon con las ecuaciones 9.35 y 9.36, y se usaron los valores de $[H_3O^+]$ que aparecen en la segunda columna de la Tabla 14.3. La curva de valoración real es la de la Figura 14.8. Advierta que en el comienzo de la valoración α_0 es casi igual a la unidad (0.987), lo cual significa que 98.7% de las especies del acetato está presente en la forma de HOAc, y apenas 1.3%, como OAc^-. En el punto de equivalencia, α_0 disminuye hasta 1.1×10^{-4} y α_1 se acerca a la unidad. Por lo tanto, apenas un 0.011% de las especies corresponden a HOAc. Advierta que tanto α_0 como α_1 valen 0.5 en el punto de semineutralización (25.00 mL).

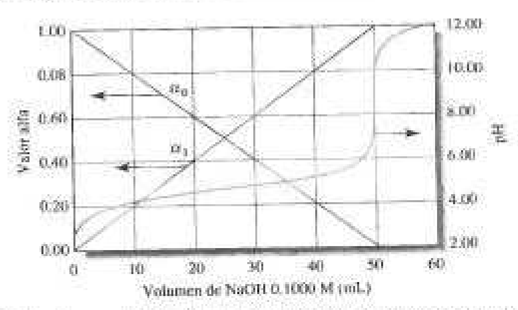
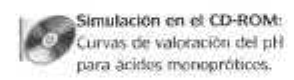


Figura 14.8. Representación gráfica de las cantidades relativas de ácido acético y acetato durante una valoración. Las rectas muestran el cambio en las cantidades relativas de HOAc (α_0) y OAc^- (α_1) durante la valoración de 50.00 mL de ácido acético 0.1000 M. La línea curva es la curva de valoración del sistema.

RECUADRO 14.5

Localización de puntos finales de la valoración a partir de medidas del pH

Aunque todavía se usan mucho los indicadores en las valoraciones ácido-base, el electrodo de vidrio de pH y el medidor de pH permiten la medida directa del pH en función del volumen de valorante. El electrodo de vidrio de pH se analiza con detalle en el Capítulo 21. En la Figura 14R.4a se muestra la curva de la valoración de 50.00 mL de un ácido débil 0.1000 M ($K_a = 1.0 \times 10^{-5}$) con NaOH 0.1000 M. El punto final se puede localizar de diversas maneras a partir de los datos de pH frente al volumen.



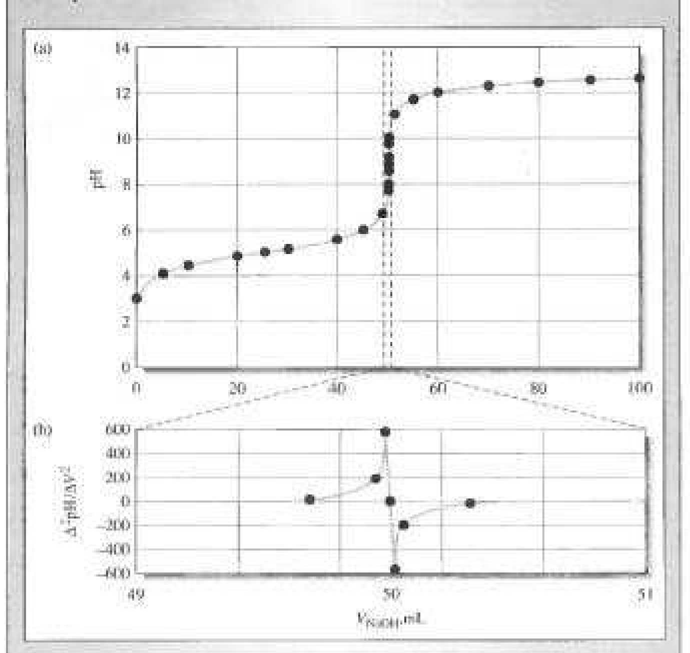
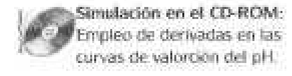


Figura 14R.4. (a) Curva de valoración de 50.00 mL de un ácido débil 0.1000 M con NaOH 0.1000 M obtenida con un medidor de pH. (b) Ampliación de la segunda derivada. Obsérvese que la segunda derivada cruza el cero en el punto final. Esto es útil para localizar con mucha precisión el punto final.



El punto final puede tomarse como el **punto de inflexión** de la curva de valoración. Si ésta es sigmoidea, el punto de inflexión es la parte más pronunciada de la curva de valoración, donde el cambio del pH con el volumen es máximo. Resulta posible estimarlo visualmente a partir de la gráfica o mediante el cálculo de la primera y segunda derivada de la curva de valoración. La primera derivada, $\Delta pH/\Delta V$, proporciona la pendiente de la propia curva. Va casi desde cero mucho antes del punto final de valoración, hasta un máximo en dicho punto, y regresa a cero mucho después del punto final de valoración. Es posible diferenciar un segundo tiempo para localizar el máximo de la primera derivada, ya que la pendiente de esa derivada va de positivo a negativo al pasar por el máximo. Ésa es la

(Continúa)

base para localizar el punto final al calcular la segunda derivada. Ésta, $\Delta^2 pH/\Delta V^2$, es cero en el punto final, como se muestra en la Figura 14R.4b. Observe que se expandió la escala para facilitar la localización del cruce de la segunda derivada por el cero. Los detalles de cálculo de derivadas se dan en la Sección 21G. El método con hoja de cálculo para obtener estas derivadas y elaborar las gráficas forma parte del Capítulo 7 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry.*

La gráfica de Gran es otro método alternativo para localizar el punto final de una valoración. Este método, que produce una gráfica lineal, puede revelar tanto la constante de disociación ácida como el volumen de base requerido para alcanzar el punto final. A diferencia de las curvas de valoración normales y de las derivadas de las curvas, en las que el punto final se encuentra sólo a partir de los datos localizados en la región del propio punto final, en la gráfica de Gran se usan datos muy distantes de dicho punto. De esta manera se puede disminuir la tediosa parte de efectuar numerosas medidas después de añadir volúmenes muy pequeños de valorante en la región del punto final.

Antes del punto de equivalencia de la valoración de un ácido débil con un base fuerte, la concentración del ácido remanente, c_{HA}, viene dada por

$$c_{HA} = \frac{\text{milimoles de HA presentes inicialmente}}{\text{volumen total de disolución}} - \frac{\text{milimoles de NaOH añadidos}}{\text{volumen total de disolución}}$$

o bien

$$c_{HA} = \frac{c^0_{HA}V_{HA}}{V_{HA} + V_{NaOH}} - \frac{c_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}}$$

donde c^0_{HA} es la concentración analítica inicial de HA. El volumen de NaOH en el punto de equivalencia, V_{eq}, se obtiene a partir de la estequiometría, que en el caso de una reacción 1:1 viene dado por

$$c^0_{HA}V_{HA} = c_{NaOH}V_{eq}$$

Al sustituir $c^0_{HA}V_{HA}$ en la ecuación de c_{HA}, y reordenar, se obtiene

$$c_{HA} = \frac{c_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}}(V_{eq} - V_{NaOH})$$

Si K_a no es muy grande, la concentración de equilibrio del ácido en la región del punto de preequivalencia es casi igual a la concentración analítica (véase la Ecuación 9.27). Es decir,

$$[HA] \approx c_{HA} = \frac{c_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}}(V_{eq} - V_{NaOH})$$

En el caso de una disociación moderada del ácido, la concentración de equilibrio de A^- en cualquier punto es aproximadamente el número de milimoles de base añadidos dividido entre el volumen total de disolución:

$$[A^-] \approx \frac{c_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}}$$

La concentración de H_3O^+ se obtiene de la constante de equilibrio como

$$[H_3O^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]} = \frac{K_a(V_{eq} - V_{NaOH})}{V_{NaOH}}$$

Al multiplicar ambos miembros por V_{NaOH}, se obtiene

$$[H_3O^+]V_{NaOH} = K_aV_{eq} - K_aV_{NaOH}$$

Una representación del término de la izquierda de la igualdad de esta ecuación frente al volumen de valorante V_{NaOH} debe dar lugar a una recta con pendiente $-K_a$ y ordenada al origen K_aV_{eq}. En la Figura 14R.5, se muestra una gráfica de Gran de la valoración de 50.00 mL de ácido débil 0.1000 M ($K_a = 1.0 \times 10^{-5}$) con NaOH 0.1000 M junto con la ecuación de mínimos cuadrados. A partir del valor de la intersección (ordenada al origen) de 0.0005, se calcula el volumen del punto final de 50.00 mL dividiendo por el valor de K_a. Es habitual que se representen los puntos en las etapas medias de la valoración, y que se empleen para obtener los valores de la pendiente e intersección con los ejes. La gráfica de Gran puede tener curvatura en las etapas iniciales cuando K_a es muy grande, para convertirse en una curva clara cerca del punto de equivalencia. El método con hoja de cálculo para construir gráficas de Gran es parte del Capítulo 7 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*.

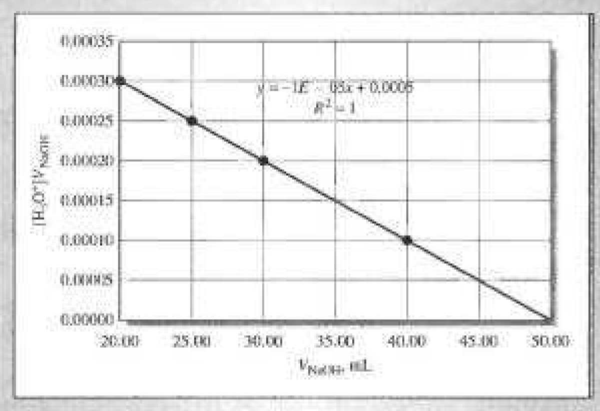


Figure 14R.5. Gráfica de Gran para la valoración de 50.00 mL de un ácido débil 0.1000 M ($K_a = 1.0 \times 10^{-5}$) con NaOH 0.1000 M. La ecuación de mínimos cuadrados de la recta se muestra en la figura.

Resumen de hoja de cálculo En los tres ejercicios finales del Capítulo 7 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se usa primero Excel para trazar la gráfica de un diagrama sencillo de distribución de especies (gráfica α) de un ácido débil. Luego, se representan gráficamente la primera y segunda derivadas de la curva de valoración para determinar mejor el punto final de la valoración. Se obtiene una gráfica combinada que muestra, al mismo tiempo, la curva de pH frente al volumen y la curva de la segunda derivada. Por último, se explora una gráfica de Gran para localizar el punto final con un procedimiento de regresión lineal.

WWWWWWWWWW
WWWWWWWWWW
WWWWWWWWWW

TAREA EN INTERNET

Use el buscador Google para localizar el documento web *The Fall of the Proton: Why Acids React with Bases* de Stephen Lower. En él se explica el comportamiento ácido-base según el concepto de energía libre protónica. ¿Cómo se describe una valoración ácido-base según ese punto de vista? En una valoración de un ácido fuerte con una base fuerte, ¿qué es el fondo de energía libre? ¿Qué ocurre con los protones en una mezcla compleja de sistemas ácido-base débiles como el suero?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

En este capítulo redondee todos los valores calculados de pH y pOH a dos cifras decimales, salvo indicación de lo contrario.

*14.1. Considere las curvas de valoración de NaOH 0.10 M y NH_3 0.010 M con HCl 0.10 M.
(a) Explique brevemente las diferencias entre las curvas de las dos valoraciones.
(b) ¿Respecto a qué serían indistinguibles las dos curvas?

14.2. ¿Qué factores afectan la claridad del punto final en una valoración ácido-base?

*14.3. ¿Por qué un indicador ácido-base típico cambia de color en un intervalo de casi 2 unidades de pH?

14.4. ¿Qué variables pueden hacer que se desplace el intervalo de pH de un indicador?

*14.5. ¿Por qué los reactivos patrón usados en las valoraciones por neutralización generalmente son ácidos y bases fuertes, y no ácidos y bases débiles?

14.6. Indique con qué soluto se obtendría el punto final más claro en una valoración con HCl0.10 M:
*(a) NaOCl 0.10 M o hidroxilamina 0.10 M.
(b) NH_3 0.10 M o fenolato sódico 0.10 M.
*(c) metilamina 0.10 M o hidroxilamina 0.10 M.
(d) hidracina 0.10 M o NaCN 0.10 M.

14.7. Indique con qué soluto se tendría el punto final más claro en una valoración con NaOH 0.10 M:
*(a) Ácido nitroso 0.10 M o ácido yódico 0.10 M.
(b) Clorhidrato de anilina ($C_6H_5NH_3Cl$) 0.10 M o ácido benzoico 0.10 M.
*(c) Ácido hipocloroso 0.10 M o ácido pirúvico 0.10 M.
(d) Ácido salicílico 0.10 M o ácido acético 0.10 M.

14.8. Antes de que se generalizara el uso de los electrodos de vidrio y de medidores de pH era frecuente determinar el pH midiendo la concentración de las formas ácida y alcalina del indicador por colorimetría. Si se añade azul de bromotimol a una disolución y la proporción de concentraciones de las formas ácida y alcalina resulta ser de 1.43, ¿cuál es el pH de la disolución?

*14.9. El procedimiento descrito en el Problema 14.8 se usó para determinar el pH con el anaranjado de metilo como indicador. La proporción de concentraciones de formas ácida/básica del indicador fue 1.64. Calcule el pH de la disolución.

14.10. Los valores de K_w a 0, 50 y 100 °C son de 1.14×10^{-15}, 5.47×10^{-14} y 4.9×10^{-13}, respectivamente. Calcule el pH de una disolución neutra para cada una de las temperaturas.

14.11. Use los datos del Problema 14.10 para calcular pK_w a
*(a) 0 °C.
(b) 50 °C.
(c) 100 °C.

14.12. Utilice los datos del Problema 14.10 y calcule el pH de una disolución de NaOH 1.00×10^{-2} M a
*(a) 0 °C.
(b) 50 °C.
(c) 100 °C.

*14.13. ¿Cuál es el pH de una disolución acuosa de HCl al 14.0% en peso que tiene una densidad de 1.054 g/mL?

14.14. Calcule el pH de una disolución que contiene NaOH al 9.00% (p/p) y tiene densidad de 1.098 g/mL.

*14.15. ¿Cuál es el pH de una disolución de NaOH 2.00×10^{-8} M? (Sugerencia: en una disolución tan diluida, debe tomarse en cuenta la contribución del H_2O a la concentración de iones hidróxido.)

14.16. ¿Cuál es el pH de una disolución de HCl 2.00×10^{-8} M?

14.17. Indique el pH de la disolución que resulta cuando se mezclan 0.102 g de $Mg(OH)_2$ con
(a) 75.0 mL de HCl 0.0600 M.
(b) 15.0 mL de HCl 0.0600 M.
(c) 30.0 mL de HCl 0.0600 M.
(d) 30.0 mL de $MgCl_2$ 0.0600 M.

*14.18. Calcule el pH de la disolución que resulta cuando se mezclan 20.0 mL de HCl 0.2000 M con 25.0 mL de
(a) agua destilada.

(b) $AgNO_3$ 0.132 M.
(c) NaOH 0.132 M.
(d) NH_3 0.132 M.
(e) NaOH 0.232 M.

*14.19. Calcule la concentración de iones hidronio y el pH de una disolución de HCl 0.0500 M:
(a) Omita las correcciones de actividad.
(b) Utilice los coeficientes de actividad.

14.20. Calcule la concentración de iones hidróxido y el pH de una disolución de $Ba(OH)_2$ 0.0167 M:
(a) Omita las correcciones de actividad.
(b) Use los coeficientes de actividad.

*14.21. Calcule el pH de una disolución de HOCl que es
(a) 1.00×10^{-1} M.
(b) 1.00×10^{-2} M.
(c) 1.00×10^{-4} M.

*14.22. Calcule el pH de una disolución de NaOCl que es
(a) 1.00×10^{-1} M.
(b) 1.00×10^{-2} M.
(c) 1.00×10^{-4} M.

*14.23. Calcule el pH de una disolución de amoniaco que es
(a) 1.00×10^{-1} M.
(b) 1.00×10^{-2} M.
(c) 1.00×10^{-4} M.

*14.24. Calcule el pH de una disolución de NH_4Cl que es
(a) 1.00×10^{-1} M.
(b) 1.00×10^{-2} M.
(c) 1.00×10^{-4} M.

*14.25. Calcule el pH de una disolución cuya concentración de piperidina es
(a) 1.00×10^{-1} M.
(b) 1.00×10^{-2} M.
(c) 1.00×10^{-4} M.

*14.26. Calcule el pH de una disolución de ácido yódico que es:
(a) 1.00×10^{-1} M.
(b) 1.00×10^{-2} M.
(c) 1.00×10^{-4} M.

*14.27. Calcule el pH de una disolución preparada al
(a) Disolver 43.0 g de ácido láctico en agua y diluir a 500 mL.
(b) Diluir 25.0 mL de la disolución del apartado (a) a 250 mL.
(c) Diluir 10.0 mL de la disolución del apartado (b) a 1.00 L.

14.28. Calcule el pH de una disolución preparada al:
(a) Disolver 1.05 g de ácido pícrico, $(NO_2)_3C_6H_2OH$ (229.11 g/mol) en 100 mL de agua.
(b) Diluir 10.0 mL de la disolución del apartado (a) hasta 100 mL.
(c) Diluir 10.0 mL de la disolución del apartado (b) a 1.00 L.

*14.29. Calcule el pH de la disolución que resulta cuando 20.0 mL de ácido fórmico 0.200 M:
(a) Se diluyen a 45.0 mL con agua destilada.
(b) Se mezclan con 25.0 mL de una disolución de NaOH 0.160 M.
(c) Se mezclan con 25.0 mL de una disolución de NaOH 0.200 M.
(d) Se mezclan con 25.0 mL de una disolución de formato sódico 0.200 M.

14.30. Calcule el pH de la disolución que resulta cuando 40.0 mL de NH_3 0.100 M
(a) se diluyen a 20.0 mL con agua destilada.
(b) se mezclan con 20.0 mL de una disolución HCl 0.200 M.
(c) se mezclan con 20.0 mL de una disolucion HCl 0.250 M.
(d) se mezclan con 20.0 mL de una disolución NH_4Cl 0.200 M.
(e) se mezclan con 20.0 mL de una disolución HCl 0.100 M.

14.31. Una disolucion es 0.0500 M en NH_4Cl y 0.0300 M en NH_3. Calcule la concentración de OH^- y el pH
(a) sin tomar en cuenta las correcciones de actividad.
(b) usando los coeficientes de actividad.

*14.32. Indique el pH de una disolución que
(a) se prepara al disolver 9.20 g de ácido láctico (90.08 g/mol) y 11.15 g de lactato sódico (112.06 g/mol) en agua y se diluye a 1.00 L.
(b) es 0.0550 M en ácido acético y 0.0110 M en acetato sódico.
(c) se prepara al disolver 3.00 g de ácido salicílico, $C_6H_4(OH)COOH$ (138.12 g/mol) en 50.0 mL de NaOH 0.1130 M y diluir a 500.0 mL.
(d) es 0.0100 M en ácido pícrico y 0.100 M en picrato sódico.

14.33. Indique el pH de una disolución que
(a) se prepara al disolver 3.30 g de $(NH_4)_2SO_4$ en agua, añadir 125.0 mL de NaOH 0.1011 M y diluir a 500.0 mL.
(b) es 0.120 M en piperidina y 0.080 M en su sal de cloruro.
(c) es 0.050 M en etilamina y 0.167 M en su sal de cloruro.
(d) se prepara al disolver 2.32 g de anilina (93.13 g/mol) en 100 mL de HCl 0.0200 M y diluir a 250.0 mL.

14.34. Calcule el cambio de pH que ocurre en cada una de las disoluciones siguientes como resultado de una dilución de diez veces el volumen con agua.

Redondee los valores calculados de pH a tres cifras a la derecha del punto decimal.

(a) H_2O.
(b) HCl 0.0500 M.
(c) NaOH 0.0500 M.
(d) CH_3COOH 0.0500 M.
(e) CH_3COONa 0.0500 M.
(f) CH_3COOH 0.0500 M + CH_3COONa 0.0500 M.
(g) CH_3COOH 0.0500 M + H_3COONa 0.0500 M.

14.35. Calcule el cambio de pH que tiene lugar cuando se añade 1.00 mmol de un ácido fuerte a 100 mL de las disoluciones mencionadas en el Problema 14.34.

14.36. Calcule el cambio de pH que ocurre cuando se añade 1.00 mmol de un base fuerte a 100 mL de las disoluciones que se mencionan en el Problema 14.34. Calcule los valores con tres cifras decimales.

14.37. Calcule el cambio de pH con tres cifras decimales que ocurre cuando se agrega 0.50 mmol de un ácido fuerte a 100 mL de

(a) ácido láctico 0.0200 M + lactato sódico 0.0800 M.
*(b) ácido láctico 0.0800 M + lactato sódico 0.0200 M.
(c) ácido láctico 0.0500 M + lactato sódico 0.0500 M.

***14.38.** Una alícuota de 50.00 mL de NaOH 0.1000 M se valora con HCl 0.1000 M. Calcule el pH de la disolución después de añadir 0.00, 10.00, 25.00, 40.00, 45.00, 49.00, 50.00, 51.00, 55.00 y 60.00 mL de ácido y trace una curva de valoración con los datos.

***14.39.** En la valoración de 50.00 mL de ácido fórmico 0.05000 M con KOH 0.1000 M, el error de valoración debe ser menor de 0.05 mL. ¿Qué indicador puede elegirse para lograrlo?

14.40. En la valoración de 50.00 mL de etilamina 0.1000 M con $HClO_4$ 0.1000 M, el error de valoración debe ser menor de 0.05 mL. ¿Qué indicador puede elegirse para lograrlo?

14.41. Calcule el pH después de la adición de 0.00, 5.00, 15.00, 25.00, 40.00, 45.00, 49.00, 50.00, 51.00, 55.00 y 60.00 mL de NaOH 0.1000 M en la valoración de 50.00 mL de

*(a) HNO_2 0.1000 M.
(b) 0.1000 M ácido láctico.
*(c) cloruro de piridinio 0.1000 M.

14.42. Calcule el pH después de la adición de 0.00, 5.00, 15.00, 25.00, 40.00, 45.00, 49.00, 50.00, 51.00, 55.00 y 60.00 mL de HCl 0.1000 M en la valoración de 50.00 mL de

*(a) amoniaco 0.1000 M.
(b) hidracina 0.1000 M.
(c) cianuro sódico 0.1000 M.

14.43. Calcule el pH después de la adición de 0.00, 5.00, 15.00, 25.00, 40.00, 49.00, 50.00, 51.00, 55.00 y 60.00 mL de reactivo en la valoración de 50.0 mL de

*(a) cloruro de anilinio 0.1000 M con NaOH 0.1000 M.
(b) ácido cloroacético 0.01000 M con NaOH 0.01000 M.
*(c) ácido hipocloroso 0.1000 M con NaOH 0.1000 M.
(d) hidroxilamina 0.1000 M con HCl 0.1000 M.

Construya curvas de valoración a partir de los datos.

14.44. Calcule α_0 y α_1 para

*(a) especies de ácido acético en una disolución con pH 5.320.
(b) especies de ácido pícrico en una disolución con pH 1.250.
*(c) especies de ácido hipocloroso en una disolución con pH 7.000.
(d) especies ácidas de hidroxilamina en una disolución con pH 5.120.
*(e) especies de piperidina en una disolución con pH 10.080.

***14.45.** Determine la concentración de equilibrio de HCOOH no disociado en una disolución de ácido fórmico con concentración analítica de dicho ácido de 0.0850 y pH 3.200.

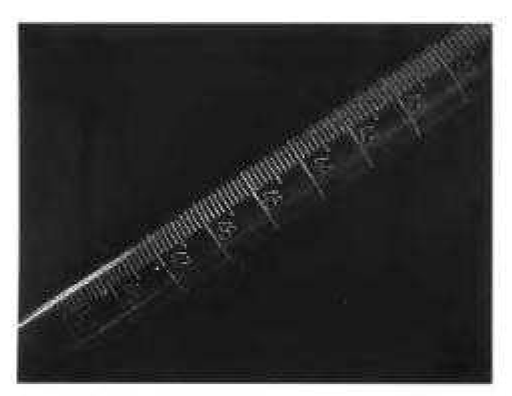
14.46. Calcule la concentración de equilibrio de metilamoniaco en una disolución que tiene concentración analítica molar de CH_3NH_2 de 0.120 y pH 11.471.

14.47. Proporcione los datos que faltan en la tabla siguiente:

Ácido	Concentración analítica molar, c_T ($c_T = c_{HA} + c_{A^-}$)	pH	[HA]	$[A^-]$	α_0	α_1
*Láctico	0.120	___	___	___	0.640	___
Yódico	0.200	___	___	___	___	0.765
Butanoico	___	5.00	0.644	___	___	___
Hipocloroso	0.280	7.00	___	___	___	___
Nitroso	___	___	___	0.105	0.413	0.587
Cianuro de hidrógeno	___	___	0.145	0.221	___	___
*Sulfámico	0.250	1.20	___	___	___	___

14.48. Problema de alto grado de dificultad. La fotografía adjunta muestra una bureta que tiene por lo menos dos defectos de fabricación en la escala. Conteste las preguntas siguientes acerca de la bureta, su origen y su uso:

(a) ¿En qué condiciones se puede utilizar la bureta?
(b) En el supuesto de que el usuario no advierta los defectos de la bureta, ¿qué tipo de error



Bureta defectuosa.

ocurriría si el nivel de líquido se ubica entre la segunda marca de 43 mL y la de 48 mL?

(c) Suponga que el valor inicial en una valoración es 0.00 mL (muy improbable), y calcule el error relativo de volumen si el valor final de la lectura es de 43.00 mL (marca superior). ¿Cuál es el error relativo si obtiene el mismo valor con la marca inferior? Realice el mismo cálculo con la lectura final en la marca de 48.00 mL. ¿Que demuestran estos cálculos acerca del tipo de error que causa el defecto de la bureta?

(d) Especule sobre la antigüedad de la bureta. ¿Cómo se imagina que se hicieron las marcas en el vidrio? ¿Sería probable que el mismo tipo de defecto ocurriera en una bureta fabricada en la actualidad? Explique su respuesta.

(e) Por lo general se supone que los instrumentos químicos electrónicos modernos, como los medidores de pH, balanzas, valoradores y espectrofotómetros, no tienen defectos de fábrica como los que se ilustran en la fotografía. Reflexione acerca del sentido común de plantear tales supuestos.

(f) Las buretas de valoradores automáticos tienen un motor conectado a un émbolo dirigido mediante un tornillo, que añade valorante de una manera muy similar a una jeringa hipodérmica. La distancia que recorre el émbolo es proporcional al volumen de líquido añadido. ¿Qué tipos de defectos de fábrica producirían inexactitud o imprecisión en el volumen de líquido añadido con estos dispositivos?

(g) ¿Qué medidas tomaría para evitar errores de medida con el uso de instrumentos químicos modernos?

CAPÍTULO 15

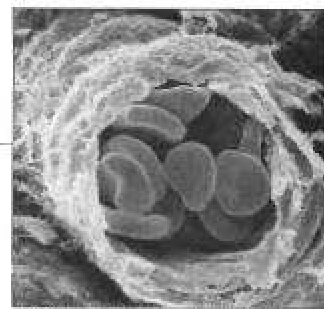
Curvas de valoración en sistemas ácido-base complejos

Los ácidos y bases polifuncionales desempeñan funciones importantes en muchos sistemas químicos y biológicos. El cuerpo humano posee un complicado sistema de tampones en las células y líquidos corporales como la sangre. La fotografía adjunta es una microfotografía electrónica tridimensional de glóbulos rojos que circulan por una arteria. El pH de la sangre humana está controlado principalmente por el sistema tampón ácido carbónico/bicarbonato, de modo que se mantenga en el intervalo de 7.35 a 7.45:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$$

En este capítulo se describen los sistemas de ácidos y bases polifuncionales, entre los que se encuentran las disoluciones tampón. Se analizan también los cálculos del pH y las curvas de valoración.



En este capítulo se estudian los métodos de cálculo de curvas de valoración para sistemas ácido-base complejos. Para ello, los sistemas complejos se definen como disoluciones consistentes en: (1) dos ácidos o dos bases de distinta fortaleza; (2) un ácido o base que tiene dos o más grupos funcionales ácidos o básicos, o (3) una sustancia anfótera, que puede comportarse como ácido o como base. Para describir las características de cualquiera de estos sistemas se requieren ecuaciones para más de un equilibrio.

15A MEZCLAS DE ÁCIDOS FUERTES Y DÉBILES O DE BASES FUERTES Y DÉBILES

En una mezcla que contiene un ácido fuerte y otro débil (o una base fuerte y otra débil), es posible determinar cada uno de los componentes, siempre y cuando las concentraciones de las dos sustancias sean del mismo orden de magnitud y la constante de disociación del ácido o base débil sea menor que 10^{-4} aproximadamente. Esta afirmación se puede demostrar con la elaboración de una curva de valoración de una disolución con concentraciones de HCl y HA aproximadamente iguales, donde HA es un ácido débil con constante de disociación 10^{-4}.

EJEMPLO 15.1

Calcule el pH de una mezcla que es 0.1200 M en ácido clorhídrico y 0.0800 M en el ácido débil HA ($K_a = 1.00 \times 10^{-4}$) durante su valoración con KOH 0.1000 M. Calcule los resultados si se añaden los siguientes volúmenes de base: (a) 0.00 mL y (b) 5.00 mL.

(a) Adición de 0.00 mL de KOH

La concentración molar del hidronio en esta mezcla es igual a la de HCl más la de los iones hidronio resultantes de la disociación de HA y H_2O. Sin embargo, en presencia de los dos ácidos, se puede decir que la concentración de iones hidronio por la disociación del agua es mínima. Por tanto, sólo es necesario considerar las otras dos fuentes de protones. Entonces, se puede escribir

$$[H_3O^+] = c_{HCl} + [A^-] = 0.1200 + [A^-]$$

Observe que $[A^-]$ es igual a la concentración de iones hidronio debida a la disociación de HA.

Ahora bien, suponga que la presencia del ácido fuerte inhibe la disociación de HA hasta tal punto que $[A^-] << 0.1200$ M, en cuyo caso:

$$[H_3O^+] = 0.1200 \text{ M, y el pH es } 0.92$$

Para verificar esta suposición se sustituye el valor provisional de $[H_3O^+]$ en la expresión de la constante de disociación de HA. Al reordenar esta expresión, se obtiene

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{1.00 \times 10^{-4}}{0.1200} = 8.33 \times 10^{-4}$$

Reorganizando esta expresión se obtiene

$$[HA] = [A^-]/(8.33 \times 10^{-4})$$

A partir de la concentración del ácido débil, se puede escribir la expresión del balance de masa:

$$c_{HA} = [HA] + [A^-] = 0.0800 \text{ M}$$

Sustituyendo el valor de [HA] en la ecuación previa se obtiene

$$[A^-]/(8.33 \times 10^{-4}) + [A^-] = (1.20 \times 10^3)[A^-] = 0.0800 \text{ M}$$

$$[A^-] = 6.7 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Se observa que $[A^-]$ es, efectivamente, mucho menor que 0.1200 M, como se ha supuesto.

(b) Después de añadir 5.00 mL de base

$$c_{HCl} = \frac{25.00 \times 0.1200 - 5.00 \times 0.1000}{25.00 + 5.00} = 0.0833 \text{ M}$$

y se podría escribir

$$[H_3O^+] = 0.0833 + [A^-] \approx 0.0833 \text{ M}$$
$$pH = 1.08$$

Para determinar si la suposición es aún válida, se calcula $[A^-]$ como se hizo en el apartado (a), sabiendo que la concentración de HA es ahora $0.0800 \times 25.00/30.00 = 0.0667$, y se obtiene

$$[A^-] = 8.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

que es todavía mucho menor que 0.0833.

Mediante el Ejemplo 15.1 se demuestra que el ácido clorhídrico inhibe la disociación del ácido débil en las etapas iniciales de la valoración de forma que puede suponerse que $[A^-] << c_{HCl}$ y $[H_3O^+] = c_{HCl}$. En otras palabras, la concentración de iones hidronio es simplemente la concentración molar del ácido fuerte.

Es posible demostrar que la aproximación empleada en el Ejemplo 15.1 se puede aplicar hasta que el valorante haya neutralizado la mayor parte de ácido clorhídrico. Por lo tanto, la curva en esta región *es idéntica a la curva de valoración de una disolución 0.1200 M de un ácido fuerte*.

Como se demuestra en el Ejemplo 15.2, la presencia del HA debe tenerse en cuenta a medida que se acerca el primer punto final de la valoración.

EJEMPLO 15.2

Calcule el pH de la disolución que resulta cuando se agregan 29.00 mL de NaOH 0.1000 M a 25.00 mL de la disolución que se describe en el Ejemplo 15.1.

Aquí,

$$c_{HCl} = \frac{25.00 \times 0.1200 - 29.00 \times 0.1000}{54.00} = 1.85 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$c_{HA} = \frac{25.00 \times 0.0800}{54.00} = 3.70 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Un resultado provisional basado (como en el ejemplo previo) en la suposición de que $[H_3O^+] = 1.85 \times 10^{-3}$ da un valor para $[A^-]$ de 1.90×10^{-3}. Está claro que $[A^-]$ ya no es mucho menor que $[H_3O^+]$, por lo que debemos escribir

$$[H_3O^+] = c_{HCl} + [A^-] = 1.85 \times 10^{-3} + [A^-] \quad (15.1)$$

Además, por el balance de masa se sabe que

$$[HA] + [A^-] = c_{HA} = 3.70 \times 10^{-2} \quad (15.2)$$

(continúa)

Se reordena la expresión de la constante de disociación ácida de HA y se obtiene

$$[HA] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{1.00 \times 10^{-4}}$$

Sustituyendo esta expresión en la Ecuación 15.2 se llega a

$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{1.00 \times 10^{-4}} + [A^-] = 3.70 \times 10^{-2}$$

$$[A^-] = \frac{3.70 \times 10^{-6}}{[H_3O^+] + 1.00 \times 10^{-4}}$$

Al sustituir $[A^-]$ y c_{HCl} en la Ecuación 15.1 se obtiene

$$[H_3O^+] = 1.85 \times 10^{-3} + \frac{3.70 \times 10^{-6}}{[H_3O^+] + 1.00 \times 10^{-4}}$$

$$[H_3O^+]^2 + (1.00 \times 10^{-4})[H_3O^+] = (1.85 \times 10^{-3})[H_3O^+] + 1.85 \times 10^{-7} + 3.7 \times 10^{-6}$$

Simplificando se llega a lo siguiente:

$$[H_3O^+]^2 - (1.75 \times 10^{-3})[H_3O^+] - 3.885 \times 10^{-6} = 0$$

Y al resolver la ecuación cuadrática se obtiene

$$[H_3O^+] = 3.03 \times 10^{-3}\,M$$
$$pH = 2.52$$

Observe que las contribuciones a la concentración de iones hidronio del HCl (1.85×10^{-3} M) y del HA (3.03×10^{-3} M $- 1.85 \times 10^{-3}$ M) son de magnitud similar.

Cuando la cantidad de base que se añade equivale a la de ácido clorhídrico presente originalmente, la disolución es idéntica en todos los aspectos a una disolución preparada disolviendo las cantidades apropiadas del ácido débil y cloruro de sodio en un volumen de agua adecuado. Sin embargo, el cloruro de sodio no tiene efecto en el pH (sin considerar el efecto del incremento en la fuerza iónica), de modo que el resto de la curva de valoración es idéntica a la de una disolución diluida de HA.

La forma de la curva de una mezcla de ácidos débil y fuerte, y, por tanto, la información que puede obtenerse de ella, depende en gran medida de la fortaleza del ácido débil. La Figura 15.1 ilustra los cambios de pH que tienen lugar durante la valoración de mezclas de ácido clorhídrico y varios ácidos débiles. Observe que, cuando el ácido débil tiene constante de disociación relativamente alta (curvas *A* y *B*), el aumento del pH en el primer punto de equivalencia es pequeño o prácticamente inexistente. En este tipo de valoraciones, sólo se puede determinar con exactitud el número total de milimoles de los ácidos débil y fuerte. Por el contrario, si el ácido débil tiene una constante de disociación muy pequeña, únicamente es posible establecer el contenido del ácido fuerte. En el caso de ácidos débiles de fortaleza intermedia (con K_a un tanto menor que 10^{-4}, pero mayor que 10^{-8}) se suelen tener dos puntos finales útiles.

► La composición de una mezcla de un ácido débil y un ácido fuerte puede determinarse mediante valoración con indicadores apropiados si el ácido débil tiene constante de disociación entre 10^{-4} y 10^{-8}, y si la concentración de los dos ácidos es del mismo orden de magnitud.

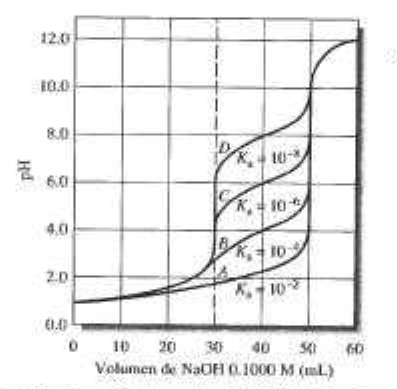


Figura 15.1. Curvas de valoración de mezclas ácido débil/ácido fuerte con NaOH 0.1000 M. Cada valoración se realiza con 25.00 mL de una disolución de HCl 0.1200 M y HA 0.0800 M.

También es posible determinar la cantidad de cada componente en una mezcla formada por una base fuerte y una base débil, pero siempre sujetos a las restricciones ya descritas para el sistema ácido fuerte/ácido débil. El cálculo de una curva para esa valoración es análogo al de una mezcla de ácidos.

15B ÁCIDOS Y BASES POLIFUNCIONALES

Existen varias especies útiles en química analítica que tienen dos o más grupos funcionales ácidos o básicos. Por lo general, estos grupos difieren en su fortaleza y, por consiguiente, dichas especies exhiben dos o más puntos finales en una valoración ácido-base.

15B.1. Sistema del ácido fosfórico

El ácido fosfórico es un ácido polifuncional característico. Experimenta las tres reacciones de disociación siguientes en disolución acuosa:

◀ En lo que resta del capítulo, K_{a1} y K_{a2} se usan para representar la primera y segunda constante de disociación de ácidos, y K_{b1} y K_{b2}, para las constantes sucesivas de las bases.

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+ \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.11 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.32 \times 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+ \qquad K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4.5 \times 10^{-13}$$

◀ Generalmente $K_{a1} > K_{a2}$ en un factor de 10^4 a 10^5 debido a las fuerzas electrostáticas implicadas. En otras palabras, la primera disociación requiere la separación de un ion hidronio de carga positiva de un anión con una sola carga. En el segundo paso, se separa un ion hidronio de un anión con doble carga, proceso que requiere una energía considerablemente mayor.

Con este ácido, al igual que con otros polipróticos, $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$.

▶ Una segunda razón de que $K_{a1} > K_{a2}$ es de naturaleza estadística. En el primer paso es posible eliminar un protón de dos sitios, y en el segundo paso, sólo de uno. Por tanto, la primera disociación es doblemente probable que la segunda.

Cuando se *suman* dos equilibrios sucesivos adyacentes, se *multiplican* las dos constantes de equilibrio para obtener la constante de equilibrio de la reacción global resultante. Por tanto, para los dos primeros equilibrios de disociación del H_3PO_4 se tiene

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[H_3O^+]^2[HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]} = 7.11 \times 10^{-3} \times 6.32 \times 10^{-8} = 4.49 \times 10^{-10}$$

De manera similar, para la reacción

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons 3H_3O^+ + PO_4^{3-}$$

se escribiría

$$K_{a1}K_{a2}K_{a3} = \frac{[H_3O^+]^3[PO_4^{3-}]}{H_3PO_4} = 7.11 \times 10^{-3} \times 6.32 \times 10^{-8} \times 4.5 \times 10^{-13} = 2.0 \times 10^{-22}$$

15B.2. El sistema dióxido de carbono/ácido carbónico

Cuando se disuelve dióxido de carbono en agua, se forma un sistema que se describe mediante las reacciones siguientes:

$$CO_2(ac) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad K_{hid} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2(ac)]} = 2.8 \times 10^{-3} \quad (15.3)$$

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \qquad K_1 = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 1.5 \times 10^{-4} \quad (15.4)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \qquad K_2 = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11} \quad (15.5)$$

La primera reacción describe la hidratación del CO_2 acuoso para formar ácido carbónico. Observe que la magnitud de K_{hid} indica que la concentración de $CO_2(ac)$ es mucho mayor que la de H_2CO_3 (es decir, que $[H_2CO_3]$ es sólo un 0.3% de $[CO_2(ac)]$). Por tanto, una forma más útil de analizar la acidez de disoluciones de dióxido de carbono es combinar las Ecuaciones 15.3 y 15.4 para obtener

$$CO_2(ac) + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2(ac)]} = 2.8 \times 10^{-3} \times 1.5 \times 10^{-4} = 4.2 \times 10^{-7} \quad (15.6)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a2} = 4.69 \times 10^{-11} \quad (15.7)$$

EJEMPLO 15.3

Calcule el pH de una disolución de CO_2 0.02500 M. Considerando el balance de masa, se tiene:

$$c_{CO_2} = 0.02500 = [CO_2(ac)] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

La pequeña magnitud de K_{hid}, K_1 y K_2 (véanse las Ecuaciones 15.3 a 15.5) sugiere que:

$$([H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]) << [CO_2(ac)]$$

y se puede escribir

$$[CO_2(ac)] \approx c_{CO_2} = 0.02500 \text{ M}$$

Considerando el balance de carga

$$[H_3O^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

Entonces, se supone que

$$2([CO_3^{2-}] + [OH^-]) << [HCO_3^-]$$

Por lo tanto,

$$[H_3O^+] \approx [HCO_3^-]$$

Sustituyendo estas aproximaciones en la Ecuación 15.6 se obtiene

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0.02500} = K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{0.02500 \times 4.2 \times 10^{-7}} = 1.02 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1.02 \times 10^{-4}) = 3.99$$

Los valores tentativos calculados de $[H_2CO_3]$, $[CO_3^{2-}]$ y $[OH^-]$ indican que los supuestos son válidos.

El pH de sistemas polifuncionales, como los del ácido fosfórico o el carbonato sódico, se puede calcular de forma rigurosa mediante el enfoque sistemático de problemas de equilibrios múltiples que se explica en el Capítulo 11. Sin embargo, la solución de las diversas ecuaciones simultáneas que se requiere es difícil y tediosa. Afortunadamente, cuando las constantes de equilibrio sucesivas del ácido (o base) difieren en un factor cercano a 10^3 (o mayor), se pueden emplear suposiciones para simplificar. Con una excepción, estos supuestos posibilitan el cálculo de datos de pH para curvas de valoración con las técnicas estudiadas en capítulos anteriores.

◄ RETO: escriba un número de ecuaciones suficiente para hacer posible el cálculo de todas las especies en una disolución que tenga concentraciones molares analíticas conocidas de Na_2CO_3 y $NaHCO_3$.

15C DISOLUCIONES TAMPÓN CON ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

A partir de un ácido diprótico débil y sus sales es posible preparar dos sistemas tampón. El primero consiste en el ácido H_2A libre y su base conjugada NaHA, y el segundo, en el ácido NaHA y su base conjugada Na_2A. El pH es mayor en el segundo sistema que en el primero, ya que la constante de disociación ácida del HA^- es siempre menor que la del H_2A.

Resulta fácil plantear suficientes ecuaciones independientes para permitir la evaluación rigurosa de la concentración de iones hidronio en cualquiera de estos sistemas. Normalmente resulta admisible introducir la suposición de simplificación de que sólo uno de los equilibrios es importante para determinar la concentración de iones hidronio en la disolución. Entonces, en el caso de un tampón preparado con H_2A y NaHA, la disociación de HA^- para dar A^{2-} no se tiene en cuenta, y el cálculo se basa sólo en la primera disociación. Gracias a esta simplificación, la concentración de iones hidronio se calcula con el método que se explica en la Sección 9C.1 para una disolución tampón sencilla. Como se muestra en el Ejemplo 15.4, se puede comprobar fácilmente la validez de la suposición calculando la concentración aproximada de A^{2-} y comparándola con las concentraciones de H_2A y HA^-.

EJEMPLO 15.4

Calcule la concentración de iones hidronio en una disolución tampón de ácido fosfórico 2.00 M y dihidrogenofosfato potásico 1.50 M.

El equilibrio principal en esta disolución es la disociación del H_3PO_4:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- \qquad \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = K_{a1} = 7.11 \times 10^{-3}$$

Se supone que la disociación de $H_2PO_4^-$ es insignificante, es decir, que $[HPO_4^{2-}]$ y $[PO_4^{3-}] << [H_2PO_4^-]$ y $[H_3PO_4]$. Así pues,

$$[H_3PO_4] \approx c_{H_3PO_4} = 2.00 \text{ M}$$

$$[H_2PO_4^-] \approx c_{KH_2PO_4} = 1.50 \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = \frac{7.11 \times 10^{-3} \times 2.00}{1.50} = 9.48 \times 10^{-3} \text{ M}$$

En este punto se usa la expresión de la constante de equilibrio K_{a2} para demostrar que $[HPO_4^{2-}]$ puede no tenerse en cuenta:

$$\frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{9.48 \times 10^{-3}[HPO_4^{2-}]}{1.50} = K_{a2} = 6.34 \times 10^{-8}$$

$$[HPO_4^{2-}] = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$$

y la suposición es válida. Observe que $[PO_4^{3-}]$ es aun menor que $[HPO_4^{2-}]$.

En el caso de una disolución tampón preparada a partir de NaHA y Na_2A, generalmente predomina la segunda disociación y el equilibrio

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$$

no se tiene en cuenta. La concentración de H_2A es despreciable si se compara con la de HA^- o A^{2-}. La concentración de iones hidronio se puede calcular a partir de la segunda constante de disociación, de nuevo empleando las técnicas para una disolución tampón sencilla. Para verificar esta suposición, se compara una estimación de la concentración de H_2A con las concentraciones de HA^- y A^{2-}, como en el Ejemplo 15.5.

EJEMPLO 15.5

Calcule la concentración de iones hidronio de una disolución tampón de ftalato ácido de potasio (KHP) 0.0500 M y ftalato potásico (K_2P) 0.150 M.

$$HP^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + P^{2-} \qquad \frac{[H_3O^+][P^{2-}]}{[HP^-]} = K_{a2} = 3.91 \times 10^{-6}$$

Suponiendo que la concentración de H_2P en esta disolución es despreciable, se tiene:

$$[HP^-] \approx c_{KHP} \approx 0.0500 \text{ M}$$

$$[P^{2-}] \approx c_{K_2P} = 0.150 \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = \frac{3.91 \times 10^{-6} \times 0.0500}{0.150} = 1.30 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Para verificar esta primera suposición se calcula un valor aproximado de $[H_2P]$ sustituyendo los valores numéricos de $[H_3O^+]$ y $[HP^-]$ en la expresión de K_{a1}:

$$\frac{(1.30 \times 10^{-6})(0.0500)}{[H_2P]} = K_{a1} = 1.12 \times 10^{-3}$$

$$[H_2P] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Este resultado justifica la suposición de que $[H_2P] << [HP^-]$ y $[P^{2-}]$; es decir que la reacción de HP^- como base puede no tenerse en cuenta.

Salvo en contadas situaciones, la suposición de un equilibrio principal, como en los Ejemplos 15.4 y 15.5, permite estimar satisfactoriamente el pH de mezclas tampón derivadas de ácidos polipróticos. Sin embargo, cuando la concentración del ácido o la sal es muy baja o si las dos constantes de disociación son numéricamente cercanas, ocurren errores apreciables. En tales casos se precisa un cálculo más riguroso y laborioso.

15D CÁLCULO DEL pH DE DISOLUCIONES DE NaHA

Hasta ahora no se ha considerado la forma de calcular el pH de disoluciones de sales que tienen tanto propiedades ácidas como alcalinas, es decir, de sales *anfóteras*. Éstas se forman durante la valoración por neutralización de ácidos y bases polifuncionales. Por ejemplo, cuando se agrega 1 mol de NaOH a una disolución que con-

tiene 1 mol del ácido H_2A, se forma 1 mol de NaHA. El pH de esta disolución se determina con los dos equilibrios establecidos entre el HA^- y el agua:

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H_3O^+$$

y

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$$

Una de estas reacciones produce iones hidronio, y la otra, iones hidróxido. Una disolución de NaHA será ácida o básica en función de la magnitud relativa de las constantes de equilibrio de estos procesos:

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \tag{15.8}$$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} \tag{15.9}$$

donde K_{a1} y K_{a2} son las constantes de disociación ácidas de H_2A, y K_{b2} es la constante de disociación *básica* del HA^-. Si K_{b2} es mayor que K_{a2}, la disolución es básica, mientras que en cualquier otro caso es ácida.

Para deducir una expresión de la concentración de iones hidronio de una disolución de HA^- resulta necesario emplear el enfoque sistemático descrito en la Sección 11A. En primer lugar, se escribe una expresión de balance de masa, es decir:

$$c_{NaHA} = [HA^-] + [H_2A] + [A^{2-}] \tag{15.10}$$

La ecuación del balance de carga adquiere la forma:

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$$

La concentración de iones sodio es igual a la concentración molar analítica de la sal, de modo que la última ecuación puede reescribirse como

$$c_{NaHA} + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \tag{15.11}$$

Ahora hay cuatro ecuaciones algebraicas (Ecuaciones 15.10 y 15.11, y las dos expresiones para las constantes de disociación de H_2A), y sólo se necesita otra expresión para calcular las cinco incógnitas. La constante del producto iónico del agua sirve para este propósito:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

El cálculo riguroso de la concentración de iones hidronio a partir de estas cinco ecuaciones es difícil. No obstante, se puede obtener una aproximación razonable, aplicable a muchas de las disoluciones de sales de ácidos, como se detalla a continuación.

En primer lugar, se resta la ecuación del balance de masa de la ecuación del balance de carga:

$$c_{NaHA} + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \qquad \text{balance de carga}$$

$$c_{NaHA} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \qquad \text{balance de masa}$$

$$[H_3O^+] = [A^{2-}] + [OH^-] - [H_2A] \tag{15.12}$$

Luego se reordenan las expresiones de las constantes de disociación ácidas del H_2A para obtener:

$$[H_2A] = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{a1}}$$

y en el caso del HA^- se tiene

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H_3O^+]}$$

Tras sustituir estas expresiones y la de la K_w en la Ecuación 15.12, se obtiene:

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{a1}}$$

Multiplicando por $[H_3O^+]$ se llega a:

$$[H_3O^+]^2 = K_{a2}[HA^-] + K_w - \frac{[H_3O^+]^2[HA^-]}{K_{a1}}$$

Simplificando y ordenando los términos se llega a

$$[H_3O^+]^2\left(\frac{[HA^-]}{K_{a1}} + 1\right) = K_{a2}[HA^-] + K_w$$

Por último, se reorganiza esta ecuación y se tiene

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}[HA^-] + K_w}{1 + [HA^-]/K_{a1}}} \tag{15.13}$$

En muchas circunstancias se puede hacer la aproximación siguiente:

$$[HA^-] \approx c_{NaHA} \tag{15.14}$$

Al introducir esta relación en la Ecuación 15.13 se encuentra que

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}c_{NaHA} + K_w}{1 + c_{NaHA}/K_{a1}}} \tag{15.15}$$

La aproximación mostrada como Ecuación 15.14 requiere que $[HA^-]$ sea mucho mayor que las concentraciones de equilibrio de las Ecuaciones 15.10 y 15.11. Esta suposición no es válida para disoluciones muy diluidas de NaHA o cuando K_{a2} o K_w/K_{a1} es relativamente grande.

Con frecuencia, la proporción c_{NaHA}/K_{a1} es mucho mayor que la unidad en el denominador de la Ecuación 15.15, y $K_{a2}c_{NaHA}$ es considerablemente mayor que K_w en el numerador. Suponiendo ambas cosas, la ecuación se simplifica a:

$$[H_3O^+] \approx \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \tag{15.16}$$

◄ Siempre deben verificarse las suposiciones inherentes a la Ecuación 15.16.

Advierta que la Ecuación 15.16 no incluye c_{NaHA}, lo cual implica que el pH de disoluciones de este tipo permanece constante en un intervalo considerable de concentraciones del soluto.

EJEMPLO 15.6

Calcule la concentración de iones hidronio en una disolución de Na_2HPO_4 1.00×10^{-3} M.

Las constantes de disociación pertinentes son K_{a2} y K_{a3}, ambas incluyendo $[HPO_4^{2-}]$. Sus valores son $K_{a2} = 6.32 \times 10^{-8}$ y $K_{a3} = 4.5 \times 10^{-13}$. Considerando de nuevo las suposiciones que llevaron a la Ecuación 15.16, se encuentra que $(1.0 \times 10^{-3})/(6.32 \times 10^{-8})$ es mucho mayor que la unidad, de modo que puede simplificarse el denominador. Sin embargo, el producto $K_{a3}c_{Na_2HPO_4}$ no es en modo alguno mucho mayor que K_w. Por tanto, se usa una versión parcialmente simplificada de la Ecuación 15.15:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{4.5 \times 10^{-13} \times 1.00 \times 10^{-3} + 1.00 \times 10^{-14}}{(1.00 \times 10^{-3})/(6.32 \times 10^{-8})}} = 8.1 \times 10^{-10}\ M$$

Al aplicar la Ecuación 15.16 se obtiene un valor de 1.7×10^{-10} M.

EJEMPLO 15.7

Calcule la concentración de iones hidronio de una disolución NaH_2PO_4 0.0100 M.

Las dos constantes de disociación de importancia (las que incluyen $[H_2PO_4^-]$) son $K_{a1} = 7.11 \times 10^{-3}$ y $K_{a2} = 6.32 \times 10^{-8}$. Se puede apreciar que el denominador de la Ecuación 15.15 no se puede simplificar, pero el numerador se reduce a $K_{a2}c_{NaH_2PO_4}$. Así pues, la Ecuación 15.15 se convierte en

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{6.32 \times 10^{-8} \times 1.00 \times 10^{-2}}{1.00 + (1.00 \times 10^{-2})/(7.11 \times 10^{-3})}} = 1.62 \times 10^{-5}\ M$$

EJEMPLO 15.8

Calcule la concentración de iones hidronio de una disolución $NaHCO_3$ 0.100 M.

Al igual que antes (página 404), se supone que $[H_2CO_3] << [CO_2(ac)]$ y que los equilibrios siguientes describen al sistema de manera adecuada:

$$CO_2(ac) + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2(ac)]} = 4.2 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11}$$

Es evidente que c_{NaHA}/K_{a1} en el denominador de la Ecuación 15.15 es mucho mayor que la unidad además; $K_{a2}c_{NaHA}$ tiene un valor de 4.69×10^{-12}, considerablemente mayor que K_w. Por consiguiente, se aplica la Ecuación 15.16 y se obtiene

$$[H_3O^+] = \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 4.69 \times 10^{-11}} = 4.4 \times 10^{-9}\ M$$

15E CURVAS DE VALORACIÓN PARA ÁCIDOS POLIFUNCIONALES

Los compuestos con dos o más grupos funcionales ácidos generarán puntos finales múltiples en su valoración siempre y cuando tales grupos difieran lo suficiente en su fortaleza como ácidos. Mediante las técnicas de cálculo descritas en el Capítulo 14 es posible elaborar curvas de valoración teóricas razonablemente precisas para ácidos polipróticos cuya proporción K_{a1}/K_{a2} sea mayor que 10^3. En caso de que sea menor, el error sería excesivo, sobre todo en la región del primer punto de equivalencia, y se requeriría un tratamiento más riguroso de las relaciones de equilibrio.

La Figura 15.2 muestra la curva de valoración de un ácido diprótico H_2A, con constantes de disociación $K_{a1} = 1.00 \times 10^{-3}$ y $K_{a2} = 1.00 \times 10^{-7}$. El cociente K_{a1}/K_{a2} es significativamente mayor que 10^3, de modo que es posible calcular esta curva (excepto para el primer punto de equivalencia) mediante las técnicas desarrolladas en el Capítulo 14 para ácidos débiles monopróticos sencillos. Por lo tanto, para obtener el pH inicial (punto A), se trata el sistema como si contuviera un solo ácido monoprótico con constante de disociación $K_{a1} = 1.00 \times 10^{-3}$. En la región B se tiene el equivalente a una disolución tampón sencilla, consistente en el ácido débil H_2A y su base conjugada NaHA. En otras pa-

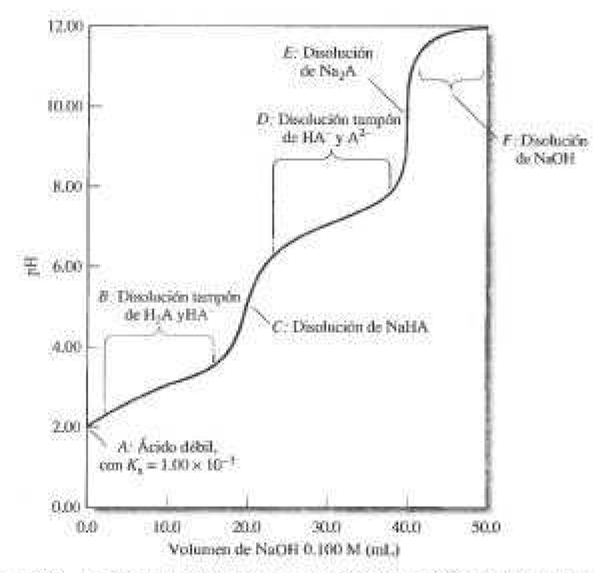
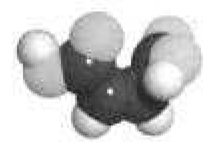
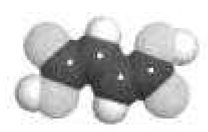


Figura 15.2. Valoración de 20.00 mL de H_2A 0.1000 M con NaOH 0.1000 M. En el caso de H_2A, $K_{a1} = 1.00 \times 10^{-3}$ y $K_{a2} = 1.00 \times 10^{-7}$. Se muestra el método de cálculo del pH para diversos puntos y regiones de la curva de valoración.

labras, se supone que la concentración de A^{2-} es despreciable con respecto a las otras dos especies que contienen A, y se recurre a la Ecuación 9.29 (página 255) para obtener $[H_3O^+]$. En el primer punto de equivalencia (punto C), se tiene una disolución de una sal ácida y se aplica la Ecuación 15.15 o una de sus simplificaciones para calcular la concentración de iones hidronio. En la región D, donde se tiene una segunda disolución tampón consistente en un ácido débil HA^- y su base conjugada Na_2A, se calcula el pH con la segunda constante de disociación, $K_{a2} = 1.00 \times 10^{-7}$. En el punto E, la disolución contiene la base conjugada de un ácido débil, con constantes de disociación 1.00×10^{-7}. Es decir, se supone que la concentración de hidróxido de la disolución depende únicamente de la reacción de A^{2-} con agua para formar HA^- y OH^-. Por último, en la región F se calcula la concentración de hidróxido a partir de la molaridad del NaOH, y el pH a partir de ésta.





Modelos moleculares del ácido maleico o ácido (Z)-butenodioico (arriba) y del ácido fumárico o ácido (E)-butenodioico (abajo). Estos isómeros geométricos difieren considerablemente en sus propiedades físicas y químicas. Debido a que el isómero cis (ácido maleico) tiene los dos grupos carboxilo en el mismo lado de la molécula, el compuesto elimina agua para formar el anhídrido maleico cíclico, que es un precursor muy reactivo de amplio uso en plásticos, colorantes, fármacos y compuestos agroquímicos. El ácido fumárico, esencial en la respiración animal y vegetal, se usa industrialmente como antioxidante, en la síntesis de resinas y como fijador del color en tintes. Es interesante comparar los valores pK_a de estas dos sustancias; en el caso del ácido fumárico, $pK_{a1} = 3.05$ y $pK_{a2} = 4.49$, y en el del ácido maleico, $pK_{a1} = 1.89$ y $pK_{a2} = 6.23$. Reto: explique las diferencias de los valores de pK_a a partir de las diferencias existentes en sus estructuras moleculares.

EJEMPLO 15.9

Elabore una curva de valoración de 25.00 mL de ácido maleico 0.1000 M, HOOC—CH=CH—COOH, con NaOH 0.1000 M.

Si se simboliza el ácido como H_2M, se pueden escribir los dos equilibrios de disociación como:

$$H_2M + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HM^- \qquad K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2}$$
$$HM^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + M^{2-} \qquad K_{a2} = 5.9 \times 10^{-7}$$

La relación K_{a1}/K_{a2} es alta (2×10^4), por lo que se procede como se ha descrito anteriormente.

pH inicial

Sólo la primera disociación contribuye de manera apreciable a $[H_3O^+]$; por tanto,

$$[H_3O^+] \approx [HM^-]$$

El balance de masa requiere que

$$c_{H_2M} \approx [H_2M] + [HM^-] = 0.1000 \text{ M}$$

o bien

$$[H_2M] = 0.1000 - [HM^-] = 0.1000 - [H_3O^+]$$

Al sustituir estas relaciones en la expresión para la K_{a1} se obtiene

$$K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+]^2}{0.1000 - [H_3O^+]}$$

Reordenando los términos se llega a

$$[H_3O^+]^2 + 1.3 \times 10^{-2}[H_3O^+] - 1.3 \times 10^{-3} = 0$$

Dado que la K_{a1} del ácido maleico es grande, la ecuación cuadrática se debe resolver de manera exacta o por aproximaciones sucesivas. Al hacerlo, se obtiene

$$[H_3O^+] = 3.01 \times 10^{-2} \text{ M}$$
$$\text{pH} = 2 - \log 3.01 = 1.52$$

Primera región tampón

Al adicionar 5.00 mL de base se forma un tampón consistente en el ácido débil H_2M y su base conjugada HM^-. La disolución se puede tratar como un sistema tampón sencillo, en la medida en que la disociación de HM^- para obtener M^{2-} sea insignificante. Por lo tanto, al aplicar las Ecuaciones 9.27 y 9.28 (página 255), se obtiene

$$c_{NaHM} \approx [HM^-] = \frac{5.00 \times 0.1000}{30.00} = 1.67 \times 10^{-2}\ M$$

$$c_{H_2M} \approx [H_2M] = \frac{25.00 \times 0.1000 - 5.00 \times 0.1000}{30.00} = 6.67 \times 10^{-2}\ M$$

La sustitución de estos valores en la expresión de constante de equilibrio de K_{a1} genera un valor tentativo de 5.2×10^{-2} M para $[H_3O^+]$. Sin embargo, es evidente que la aproximación $[H_3O^+] << c_{H_2M}$ o c_{HM^-} no es válida, de modo que deben usarse las Ecuaciones 9.25 y 9.26, y

$$[HM^-] = 1.67 \times 10^{-2} + [H_3O^+] - [OH^-]$$

$$[H_2M] = 6.67 \times 10^{-2} - [H_3O^+] + [OH^-]$$

Dado que la disolución es muy ácida, la aproximación de que $[OH^-]$ tiene valor muy pequeño está totalmente justifica. La sustitución de estas expresiones en la relación de constantes de disociación lleva a

$$\frac{[H_3O^+](1.67 \times 10^{-2} + [H_3O^+])}{6.67 \times 10^{-2} - [H_3O^+]} = 1.3 \times 10^{-2} = K_{a1}$$

$$[H_3O^+]^2 + (2.97 \times 10^{-2})[H_3O^+] - 8.67 \times 10^{-4} = 0$$

$$[H_3O^+] = 1.81 \times 10^{-2}\ M$$

$$pH = -\log(1.81 \times 10^{-2}) = 1.74$$

los puntos adicionales de la primera región tampón se pueden calcular de manera similar.

Justo antes del primer punto de equivalencia

Justo antes del primer punto de equivalencia, la concentración de H_2M es tan pequeña que se hace comparable a la de M^{2-}, y debe también considerarse el segundo equilibrio. A aproximadamente 0.1 mL del primer punto de equivalencia, se tiene una disolución principalmente de HM^-, con una pequeña cantidad restante de H_2M y una pequeña cantidad formada de M^{2-}. Por ejemplo, con la adición de 24.90 mL de NaOH:

$$[HM^-] \approx c_{NaHM} = \frac{24.90 \times 0.1000}{49.90} = 4.99 \times 10^{-2}\ M$$

$$c_{H_2M} = \frac{25.00 \times 0.1000}{49.90} - \frac{24.90 \times 0.1000}{49.90} = 2.00 \times 10^{-4}\ M$$

El balance de masa establece

$$c_{H_2M} + c_{NaHM} = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}]$$

(Continúa)

El balance de carga establece

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

Como en el primer punto de equivalencia la disolución consiste principalmente en ácido HM^-, se puede despreciar $[OH^-]$ en la ecuación previa y sustituir $[Na^+]$ por c_{NaHM}. Después de reordenar, se obtiene

$$c_{NaHM} = [HM^-] + 2[M^{2-}] - [H_3O^+]$$

Al sustituir esto en la expresión del balance de masa y despejar $[H_3O^+]$, se obtiene

$$[H_3O^+] = c_{H_2M} + [M^{2-}] - [H_2M]$$

Si se expresan $[M^{2-}]$ y $[H_2M]$ en términos de $[HM^-]$ y $[H_3O^+]$, el resultado es

$$[H_3O^+] = c_{H_2M} + \frac{K_{a2}[HM^-]}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HM^-]}{K_{a1}}$$

Multiplicando por $[H_3O^+]$ y reagrupando se llega a

$$[H_3O^+]^2\left(1 + \frac{[HM^-]}{K_{a1}}\right) - c_{H_2M}[H_3O^+] - K_{a2}[HM^-] = 0$$

Sustituyendo $[HM^-] = 4.99 \times 10^{-2}$, $c_{HM^-} = 2.00 \times 10^{-4}$, y los valores de K_{a1} y K_{a2} se llega a

$$4.838\,[H_3O^+]^2 - 2.00 \times 10^{-4}\,[H_3O^+] - 2.94 \times 10^{-8}$$

La solución de esta ecuación es

$$[H_3O^+] = 1.014 \times 10^{-4}\ \text{M} \qquad \text{o} \qquad \text{pH} = 3.99$$

El mismo razonamiento se aplica con 24.99 mL de valorante, y se obtiene

$$[H_3O^+] = 8.01 \times 10^{-5}\ \text{M}$$
$$\text{pH} = 4.10$$

Primer punto de equivalencia

En el primer punto de equivalencia,

$$[HM^-] \approx c_{NaHM} = \frac{25.00 \times 0.1000}{50.00} = 5.00 \times 10^{-2}\ \text{M}$$

La simplificación del numerador descrita en la Ecuación 15.15 está claramente justificada. Por otra parte, el segundo término de denominador no es << 1. Entonces:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}c_{HM^-}}{1 + c_{HM^-}/K_{a1}}} = \sqrt{\frac{5.9 \times 10^{-7} \times 5.00 \times 10^{-2}}{1 + (5.00 \times 10^{-2})/(1.3 \times 10^{-2})}}$$
$$= 7.80 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log(7.80 \times 10^{-5}) = 4.11$$

Justo después del primer punto de equivalencia

Hasta el segundo punto de equivalencia, las concentraciones analíticas de HM^- y M^{2-} se pueden obtener a partir de la estequiometría de la valoración. Con 25.01 mL, los valores se calculan como sigue:

$$c_{HM^-} = \frac{\text{mmol de NaHM formados} - (\text{mmol de NaOH añadidos} - \text{mmol de NaHM formados})}{\text{volumen total de disolución}}$$

$$= \frac{25.00 \times 0.1000 - (25.01 - 25.00) \times 0.100}{50.01} = 0.04997$$

$$c_{M^{2-}} = \frac{(\text{mmol de NaOH añadidos} - \text{mmol de NaHM formados})}{\text{volumen total de disolución}} = 1.996 \times 10^{-5}$$

En la región situada a décimas de mililitro más allá del primer punto de equivalencia, la disolución consiste principalmente en HM^- con algo de M^{2-} formado como resultado de la valoración. Entonces, el balance de masa es

$$c_{Na_2M} + c_{NaHM} = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}] = 0.04997 + 1.996 \times 10^{-5} = 0.049999$$

y el balance de carga es

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

De nuevo, la disolución debe ser ácida y, por tanto, es posible despreciar OH^- como especie importante. La concentración de Na^+ es igual a la división de los milimoles de NaOH añadidos entre el volumen total, es decir,

$$[Na^+] = \frac{25.01 \times 0.1000}{50.01} = 0.05001 \text{ M}$$

Al restar el balance de masa del balance de carga y despejar $[H_3O^+]$ se llega a

$$[H_3O^+] = [M^{2-}] - [H_2M] - (0.05001 - 0.049999)$$

Al expresar $[M^{2-}]$ y $[H_2M]$ en función de la especie predominante, HM^-, se obtiene

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a2}[HM^-]}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HM^-]}{K_{a1}} - 1.9996 \times 10^{-5}$$

Puesto que $[HM^-] \approx c_{NaHM} = 0.04997$, es posible determinar $[H_3O^+]$ como

$$[H_3O^+] = \frac{-1.9996 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(1.9996 \times 10^{-5})^2 - 4 \times 4.8438 \times (-2.948 \times 10^{-8})}}{2 \times 4.8438}$$

$$= 7.40 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.13$$

(Continúa)

Segunda región tampón

Las siguientes adiciones de base a la disolución crean un nuevo sistema tampón, consistente en HM^- y M^{2-}. Cuando se ha añadido suficiente base para despreciar la reacción del HM^- con el agua para dar OH^- (unas décimas de mililitro más allá del primer punto de equivalencia), el pH de la mezcla se obtiene fácilmente a partir de la K_{a2}. Por ejemplo, si se añaden 25.50 mL de NaOH,

$$[M^{2-}] \approx c_{Na_2M} \approx \frac{(25.50 - 25.00)(0.1000)}{50.50} = \frac{0.050}{50.50}\,M$$

y la concentración molar de NaHM es

$$[HM^-] \approx c_{NaHM} \approx \frac{(25.00 \times 0.1000) - (25.50 - 25.00)(0.1000)}{50.50} = \frac{2.45}{50.50}\,M$$

La sustitución de estos valores en la expresión de la K_{a2} lleva a

$$\frac{[H_3O^+](0.050/50.50)}{2.45/50.50} = 5.9 \times 10^{-7}$$

$$[H_3O^+] = 2.89 \times 10^{-5}\,M$$

La suposición de que $[H_3O^+]$ es pequeño en relación con c_{HM^-} y $c_{M^{2-}}$ es válida, y pH = 4.54.

Justo antes del segundo punto de equivalencia

Con la adición de 49.90 mL y 49.99 mL, la proporción M^{2-}/HM^- se hace grande, y ya no se aplica la ecuación para un tampón sencillo. Con 49.90 mL, $c_{HM^-} = 1.335 \times 10^{-4}$ y $c_{M^{2-}} = 0.03324$. Ahora, el equilibrio primario es

$$M^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HM^- + OH^-$$

Se puede escribir la constante de equilibrio como sigue:

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[OH^-][HM^-]}{[M^{2-}]} = \frac{[OH^-](1.335 \times 10^{-4} + [OH^-])}{(0.03324 - [OH^-])}$$

$$= \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.9 \times 10^{-7}} = 1.69 \times 10^{-8}$$

Resolver $[OH^-]$ es más sencillo que resolver $[H_3O^+]$. Así pues, se obtiene

$$[OH^-]^2 + (1.335 \times 10^{-4} + K_{b1})[OH^-] - 0.03324\,K_{b1} = 0$$

$$[OH^-] = 4.10 \times 10^{-6}\,M$$

$$pOH = 5.39$$

y

$$pH = 14 - 5.39 = 8.61$$

El mismo razonamiento se emplea para 49.99 mL, con lo cual se obtienen $[OH^-] = 1.80 \times 10^{-5}$ M y pH = 9.26.

Segundo punto de equivalencia

Tras la adición de 50.00 mL de 0.1000 M hidróxido de sodio, la disolución es de Na_2M 0.0333 M. La reacción de la base M^{2-} con el agua es el equilibrio predominante en el sistema y el único que debe considerarse. Por lo tanto,

$$M^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HM^-$$

$$\frac{[OH^-][HM^-]}{[M^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.9 \times 10^{-7}} = 1.69 \times 10^{-8} = K_{b1}$$

$$[OH^-] \approx [HM^-]$$

$$[M^{2-}] = 0.0333 - [OH^-] \approx 0.0333 \text{ M}$$

$$\frac{[OH^-]^2}{0.0333} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.9 \times 10^{-7}}$$

$$[OH^-] = 2.38 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$pOH = -\log (2.38 \times 10^{-5}) = 4.62$$

$$pH = 14.00 - 4.62 = 9.38$$

pH justo después del segundo punto de equivalencia

En la región que está justo después del segundo punto de equivalencia (por ejemplo, 50.01 mL), todavía debe tenerse en cuenta la reacción de M^{2-} con el agua. La concentración analítica de M^{2-} es el número de milimoles de M^{2-} que se producen, dividido entre el volumen total de disolución.

$$c_{M^{2-}} = \frac{25.00 \times 0.1}{75.01} = 0.03333 \text{ M}$$

$[OH^-]$ proviene ahora de la reacción de M^{2-} con el agua y el exceso de OH^- añadido como valorante. Así pues, el exceso de OH^- es el número de milimoles de NaOH añadidos menos el número necesario para alcanzar el segundo punto de equivalencia, todo ello dividido entre el volumen total de la disolución. Dicho de otra manera,

$$\text{exceso de } OH^- = \frac{(50.01 - 50.00) \times 0.1}{75.01} = 1.3333 \times 10^{-5} \text{ M}$$

En este punto, es relativamente sencillo determinar $[HM^-]$ a partir de K_{b1}:

$$[M^{2-}] = c_{M^{2-}} - [HM^-] = 0.0333 - [HM^-]$$

$$[OH^-] = 1.3333 \times 10^{-5} + [HM^-]$$

$$K_{b1} = \frac{[HM^-][OH^-]}{[M^{2-}]} = \frac{[HM^-](1.3333 \times 10^{-5} + [HM^-])}{0.03333 - [HM^-]}$$

(Continúa)



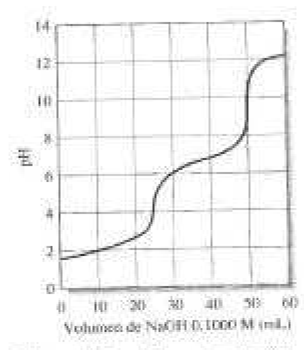


Figura 15.3. Curva de valoración de 25.00 mL de ácido maleico, H_2M, 0.1000 M, con NaOH 0.1000 M.

La fórmula cuadrática de $[HM^-]$ es

$$[HM^-]^2 + (1.33 \times 10^{-5} + K_{b1})[HM^-] - 0.03333\,K_{b1} = 0$$

$$[HM^-] = 1.807 \times 10^{-5}\ M$$

$$[OH^-] = 1.333 \times 10^{-5} + 1.807 \times 10^{-5} = 3.14 \times 10^{-5}\ M$$

$$pOH = 4.50 \quad y \quad pH = 14 - pOH = 9.50$$

El mismo razonamiento se aplica para 50.10 mL, donde los cálculos establecen

$$pH = 10.14$$

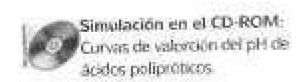
pH después del segundo punto de equivalencia

Las siguientes adiciones de hidróxido de sodio inhiben la disociación básica de M^{2-}. El pH se calcula a partir de la concentración de NaOH añadido en exceso sobre la cantidad necesaria para la neutralización completa de H_2M. Por lo tanto, cuando se han agregado 51.00 mL de NaOH, se tiene un exceso de 1.00 mL de NaOH 0.1000 M y

$$[OH^-] = \frac{1.00 \times 0.1000}{76.00} = 1.32 \times 10^{-3}\ M$$

$$pOH = -\log(1.32 \times 10^{-3})$$

$$pH = 14.00 - pOH = 11.12$$



La Figura 15.3 es la curva de valoración del ácido maleico 0.1000 M, elaborada como se muestra en el Ejemplo 15.9. Son evidentes dos puntos finales, y en principio, cualquiera de ellos podría usarse como medida de la concentración del ácido. Sin embargo, el segundo punto final es claramente más satisfactorio, ya que el cambio de pH es más pronunciado.

▶ En la valoración de un ácido o una base poliprótica, se obtienen dos puntos finales útiles si la relación de las constantes de disociación es mayor que 10^4 y la constante de disociación del ácido o base más débil es mayor que 10^{-8}.

En la Figura 15.4 se muestran las curvas de valoración de otros tres ácidos polipróticos. Estas curvas ilustran que sólo cuando el grado de disociación de los dos ácidos es claramente distinto, se observa un punto final muy bien definido y correspondiente al primer punto de equivalencia. La proporción entre K_{a1} y K_{a2} para el ácido oxálico (curva *B*) es aproximadamente 1000. La curva de esta valoración presenta una inflexión correspondiente al primer punto de equivalencia. La magnitud del cambio de pH es demasiado pequeña para permitir una localización precisa de la equi-

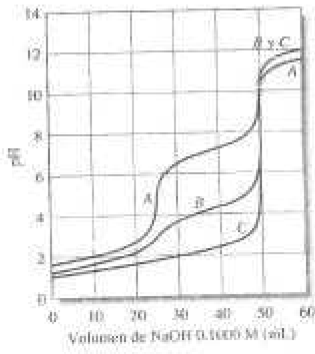
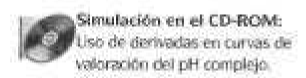


Figura 15.4. Curvas de valoración de ácidos polipróticos. Se usa una disolución de NaOH 0.1000 M para valorar 25.00 mL de H_3PO_4 0.1000 M (curva *A*), ácido oxálico 0.1000 M (curva *B*) y H_2SO_4 0.1000 M (curva *C*).

valencia con un indicador; sin embargo, el segundo punto final sí permite la determinación precisa del ácido oxálico.

La curva *A* de la Figura 15.4 es la de la valoración teórica del ácido fosfórico, que es un ácido triprótico. En este caso, la relación K_{a1}/K_{a2} es aproximadamente 10^5, al igual que K_{a2}/K_{a3}. Este cociente origina dos puntos finales bien definidos, ambos satisfactorios para fines analíticos. Un indicador de intervalo ácido proporcionará un cambio de color cuando se haya agregado un mol de base por cada mol de ácido, mientras que un indicador de intervalo alcalino requerirá dos moles de base por cada mol de ácido. El tercer hidrógeno del ácido fosfórico está tan levemente disociado ($K_{a3} = 4.5 \times 10^{-13}$) que su neutralización no origina puntos finales prácticos. Sin embargo, el efecto tampón de la tercera disociación es considerable y hace que el pH de la curva *A* sea menor que el de las otras dos curvas en la región que está más allá del segundo punto de equivalencia.


Simulación en el CD-ROM: Uso de derivadas en curvas de valoración del pH complejo.

La curva *C* es la de la valoración del ácido sulfúrico, sustancia que tiene un protón disociado por completo y otro que se disocia en un grado relativamente alto ($K_{a2} = 1.02 \times 10^{-2}$). Dada la similitud en la fortaleza de los dos ácidos, se observa un único punto final, correspondiente a la valoración de ambos protones.

◀ RETO: trace una curva de valoración de 50.0 mL de H_2SO_4 0.0500 M con NaOH 0.1000 M.

Por lo general, la valoración de ácidos o bases que tienen dos grupos reactivos genera puntos finales individuales que son útiles sólo cuando la relación de constantes de disociación es de al menos 10^4. Si la relación es mucho menor el cambio de pH en el primer punto de equivalencia es menos satisfactorio para un análisis.

RECUADRO 15.1

Disociación del ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico es un caso inusual, ya que uno de sus protones se comporta como un ácido fuerte, y el otro, como un ácido débil ($K_{a2} = 1.02 \times 10^{-2}$). A modo de ejemplo, considere el cálculo de la concentración de iones hidronio en disoluciones de ácido sulfúrico 0.0400 M.

Inicialmente, se supone que la disociación de HSO_4^- es despreciable debido al considerable exceso de H_3O^+ que resulta de la disociación del H_2SO_4. Por lo tanto,

$$[H_3O^+] \approx [HSO_4^-] \approx 0.0400 \text{ M}$$

Una estimación de $[SO_4^{2-}]$ basada en esta suposición y la expresión de K_{a2} revela que

$$\frac{0.0400[SO_4^{2-}]}{0.0400} = 1.02 \times 10^{-2}$$

Está claro que $[SO_4^{2-}]$ *no* es pequeño en comparación con $[HSO_4^-]$ y se precisa una solución más rigurosa.

Según la estequiometría, es necesario que

$$[H_3O^+] = 0.0400 + [SO_4^{2-}]$$

El término derecho en la igualdad es la concentración de H_3O^+ que resulta de la disociación de H_2SO_4 a HSO_4^-. El término izquierdo es la contribución de la disociación de HSO_4^-. Reordenando los términos se tiene

$$[SO_4^{2-}] = [H_3O^+] - 0.0400$$

(Continúa)

Por el balance de masa se requiere que

$$c_{H_2SO_4} = 0.0400 = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

Combinando las dos últimas ecuaciones y reordenando se llega a

$$[HSO_4^-] = 0.0800 - [H_3O^+]$$

Introduciendo estas ecuaciones de $[SO_4^{2-}]$ y $[HSO_4^-]$ en la expresión de K_{a2} se obtiene

$$\frac{[H_3O^+]([H_3O^+] - 0.0400)}{0.0800 - [H_3O^+]} = 1.02 \times 10^{-2}$$

$$[H_3O^+]^2 - (0.0298)[H_3O^+] - 8.16 \times 10^{-4} = 0$$

$$[H_3O^+] = 0.0471 \text{ M}$$

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 8 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* se amplía el estudio de las curvas de valoración ácido-base a ácidos polifuncionales. Se aplican tanto un método estequiométrico como una ecuación maestra para la valoración del ácido maleico con hidróxido de sodio.

15F CURVAS DE VALORACIÓN DE BASES POLIFUNCIONALES

Elaborar la curva de valoración de una base polifuncional no implica más principios que los ya estudiados. A modo de ejemplo, considere la valoración de una disolución de carbonato sódico con un patrón de ácido clorhídrico. Las constantes de equilibrio importantes son

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCO_3^- \qquad K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.69 \times 10^{-11}} = 2.13 \times 10^{-4}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CO_2(ac) \qquad K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.2 \times 10^{-7}} = 2.4 \times 10^{-8}$$

La reacción del ion carbonato con el agua rige el pH inicial de la disolución, el cual se calcula mediante el método mostrado para el segundo punto de equivalencia en el Ejemplo 15.9. Con las primeras adiciones de ácido se genera un sistema tampón de carbonato/bicarbonato. En esta región, el pH se calcula a partir de la concentración de iones hidróxido, determinada a partir de la K_{b1}, *o* a partir de la concentración de iones hidronio, que se calcula con la K_{a2}. Puesto que habitualmente se está interesado en calcular los valores de $[H_3O^+]$ y pH, es más fácil usar la expresión de la K_{a2}.

El bicarbonato sódico es la especie de soluto principal en el primer punto de equivalencia, por lo que se emplea la Ecuación 15.16 para calcular la concentración de iones hidronio (véase el Ejemplo 15.8). Al agregar más ácido, se forma un nuevo sistema tampón, consistente en bicarbonato sódico y ácido carbónico. El pH se puede calcular fácilmente a partir de la K_{b2} o K_{a1}.

► RETO: Demuestre que la K_{b1} o K_{a1} pueden usarse para calcular el pH de una disolución tampón que es 0.100 M en Na_2CO_3 y 0.100 M en $NaHCO_3$.

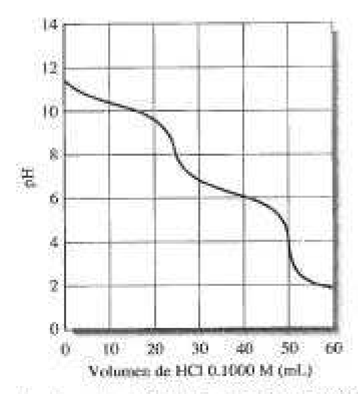


Figura 15.5. Curva de valoración de 25.00 mL de Na_2CO_3 0.1000 M con HCl 0.1000 M.

En el segundo punto de equivalencia, la disolución consiste en dióxido de carbono y cloruro de sodio. El primero se puede tratar como un ácido débil sencillo, con constante de disociación K_{a1}. Después de haber introducido exceso de ácido clorhídrico, la disociación del ácido débil se inhibe hasta el punto en que la concentración de iones hidronio es, esencialmente, la concentración molar del ácido fuerte.

En la Figura 15.5 se ilustran los dos puntos finales que se observan en la valoración del carbonato sódico, de los cuales el segundo es mucho más pronunciado que el primero. Aparentemente, mediante valoración ácido-base es posible determinar los componentes individuales en las mezclas de carbonato y bicarbonato sódico.

Simulación en el CD-ROM: Representación gráfica de curvas de valoración del pH y de alfa para valoraciones de bases débiles polifuncionales.

Resumen de hoja de cálculo La curva de valoración de una base bifuncional con un ácido fuerte se detalla en el Capítulo 8 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*. En el ejemplo estudiado, la etilendiamina se valora con ácido clorhídrico. Se explora un método de ecuación maestra y se usa la hoja de cálculo para representar gráficamente el pH frente a la fracción valorada.

15G CURVAS DE VALORACIÓN DE ESPECIES ANFOTERAS

Como se mencionó anteriormente, una sustancia anfótera se puede comportar como ácido débil o como base débil cuando se disuelve en un disolvente apropiado. Si sus características ácidas o básicas predominan suficientemente, es posible su valoración con una base o ácido fuertes. Por ejemplo, en una disolución de dihidrogenofosfato de sodio, los equilibrios principales son:

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a2} = 6.32 \times 10^{-8}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3PO_4 \qquad K_{b3} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{7.11 \times 10^{-3}} = 1.41 \times 10^{-12}$$

Observe que K_{b3} es demasiado pequeña para poder valorar el $H_2PO_4^-$ con un ácido, mientras que K_{a2} es suficientemente grande para permitir su valoración con una disolución patrón básica.

La situación es distinta en disoluciones que contienen hidrogenofosfato disódico, para las que los equilibrios son:

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a3} = 4.5 \times 10^{-13}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2PO_4^- \qquad K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{6.32 \times 10^{-8}} = 1.58 \times 10^{-7}$$

La magnitud de las constantes indica que HPO_4^{2-} se puede valorar con un patrón ácido, pero no con un patrón alcalino.

RECUADRO 15.2

Comportamiento ácido-base de aminoácidos

► Los aminoácidos son anfóteros.

Los aminoácidos simples son una clase importante de compuestos anfóteros que contienen un grupo funcional ácido débil y un grupo funcional base débil. En una disolución acuosa de un aminoácido prototípico, como la glicina, tienen lugar tres equilibrios importantes:

$$NH_2CH_2COOH \rightleftharpoons NH_3^+CH_2COO^- \qquad (15.17)$$

$$NH_3^+CH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_2CH_2COO^- + H_3O^+ \qquad K_a = 2 \times 10^{-10} \qquad (15.18)$$

$$NH_3^+CH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3^+CH_2COOH + OH^- \qquad K_b = 2 \times 10^{-12} \qquad (15.19)$$

El primer equilibrio constituye una especie de reacción ácido-base interna y es análoga a la reacción que se observaría entre un ácido carboxílico y una amina:

$$R_1NH_2 + R_2COOH \rightleftharpoons R_1NH_3^+ + R_2COO^- \qquad (15.20)$$

Una amina alifática típica tiene una constante de disociación básica de 10^{-4} a 10^{-5} (Apéndice 3), y la constante de disociación ácida de muchos ácidos carboxílicos es aproximadamente de la misma magnitud. Como consecuencia, las reacciones 15.18 y 15.19 se desplazan a la derecha, siendo su producto o productos de reacción las especies predominantes en la disolución.

La especie de aminoácido de la Ecuación 15.17 que tiene tanto carga positiva como negativa se llama **zwitterión**. Como se muestra en las Ecuaciones 15.18 y 15.19, el zwitterión de la glicina es más fuerte como ácido que como base. Por lo tanto, las disoluciones acuosas de glicina son ligeramente ácidas.

Un **zwitterión** es una especie iónica que tiene cargas positiva y negativa.

El zwitterión de un aminoácido, con cargas positiva y negativa, no tiene tendencia a migrar en el seno de un campo eléctrico, mientras que una especie catiónica o aniónica es atraída hacia el electrodo de carga opuesta. La migración *neta* de un aminoácido en un campo eléctrico no ocurre si el pH del disolvente es tal que las concentraciones de las formas aniónicas y catiónicas son idénticas. El pH en el cual no hay migración neta se llama **punto isoeléctrico** y es una constante física importante que caracteriza a los aminoácidos. El punto isoeléctrico se relaciona directamente con las constantes de ionización de las especies. Así pues, en el caso de la glicina, se tiene

El **punto isoeléctrico** es el pH al cual la migración neta de aminoácidos en el seno de un campo eléctrico no ocurre.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NH_2CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COO^-]}$$

$$K_b = \frac{[OH^-][NH_3^+CH_2COOH]}{[NH_3^+CH_2COO^-]}$$

En el punto isoeléctrico,

$$[NH_2CH_2COO^-] = [NH_3^+CH_2COOH]$$

Entonces, si se divide K_a entre K_b y se sustituye esta relación, se obtiene para el punto isoeléctrico

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[H_3O^+][NH_2CH_2COO^-]}{[OH^-][NH_3^+CH_2COOH]} = \frac{[H_3O^+]}{[OH^-]}$$

Sustituyendo $K_w/[H_3O^+]$ por $[OH^-]$ y reorganizando se llega a

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_aK_w}{K_b}}$$

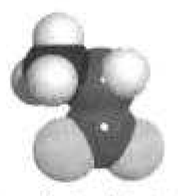
El punto isoeléctrico de la glicina ocurre a pH 6.0, como se demuestra en la ecuación siguiente:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{(2 \times 10^{-10})(1 \times 10^{-14})}{2 \times 10^{-12}}} = 1 \times 10^{-6}\ M$$

En el caso de aminoácidos sencillos, por lo general K_a y K_b son tan pequeñas que resulta imposible determinarlos por valoración directa. Sin embargo, la adición de formaldehído elimina el grupo amino y deja al ácido carboxílico disponible para su valoración con una base patrón. Por ejemplo, con la glicina:

$$NH_3^+CH_2COO^- + CH_2O \rightarrow CH_2{=}NCH_2COOH + H_2O$$

La curva de valoración del producto de reacción es la típica de un ácido carboxílico.

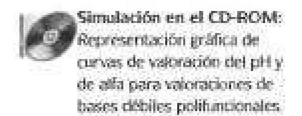


Estructura molecular del zwitterión de glicina, $NH_3^+CH_2COO^-$. La glicina es uno de los aminoácidos llamados no esenciales; no es esencial en el sentido de que se sintetiza en el cuerpo de los mamíferos, y, por tanto, no es esencial en la dieta. Como consecuencia de su estructura compacta, la glicina actúa como un sistema de bloqueo versátil en la síntesis de proteínas y en la biosíntesis de la hemoglobina. Una fracción significativa del colágeno —proteína fibrosa que es componente de huesos, cartílagos, tendones y otros tejidos del cuerpo humano— se compone de glicina. La glicina es también un *neurotransmisor* inhibidor, por lo que ha sido propuesta como posible agente terapéutico contra enfermedades del sistema nervioso central, como la esclerosis múltiple y la epilepsia. Sus efectos tranquilizantes están siendo investigados actualmente para evaluar su utilidad en el tratamiento de la esquizofrenia.

Resumen de hoja de cálculo El último ejercicio del Capítulo 8 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* trata sobre la valoración de una especie anfótera, la fenilalanina. Se elabora una hoja de cálculo para representar la curva de valoración de este aminoácido y se calcula su pH isoeléctrico.

15H COMPOSICIÓN DE LAS DISOLUCIONES DE UN ÁCIDO POLIPRÓTICO EN LA FUNCIÓN DEL pH

En la Sección 14E se mostró la utilidad de los valores alfa en la determinación de los cambios de concentración de diversas especies que se presentan durante la valoración de un ácido débil sencillo. Los valores alfa también pueden calcularse para ácidos y bases polifuncionales. Por ejemplo, si durante la valoración que se describe en el Ejemplo 15.9 hacemos que c_T sea la suma de las concentraciones molares



Simulación en el CD-ROM: Representación gráfica de curvas de valoración del pH y de alfa para valoraciones de bases débiles polifuncionales.

de la especies que contienen maleato en la disolución, entonces el valor alfa de ácido libre α_0 se define como:

$$\alpha_0 = \frac{[H_2M]}{c_T}$$

donde

$$c_T = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}] \quad (15.21)$$

Los valores alfa de HM^- y M^{2-} se determinan mediante ecuaciones similares:

$$\alpha_1 = \frac{[HM^-]}{c_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[M^{2-}]}{c_T}$$

Como se indica en la Sección 9C.2, la suma de los valores alfa de un sistema debe ser igual a la unidad:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

Los valores alfa del sistema del ácido maleico se expresan en términos de $[H_3O^+]$, K_{a1} y K_{a2}. Para obtener tales expresiones, se aplica el método usado para deducir las Ecuaciones 9.35 y 9.36 en la Sección 9C.2, de lo cual resultan las ecuaciones siguientes:

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (15.22)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}[H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (15.23)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (15.24)$$

► RETO: Derive las Ecuaciones 15.22 a 15.24.

Observe que el denominador es el mismo en las tres expresiones. Advierta también que la cantidad fraccionaria de cada especie es fija a cualquier valor de pH, y es *independiente* de la concentración total, c_T.

RECUADRO 15.3

Una expresión general para valores alfa

En el caso del ácido débil H_nA, el denominador en todas las expresiones del valor de alfa tiene la forma:

$$[H_3O^+]^n + K_{a1}[H_3O^+]^{(n-1)} + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+]^{(n-2)} + \cdots + K_{a1}K_{a2}\cdots K_{an}$$

El numerador para α_0 es el primer término en el denominador; para α_1, el segundo término, y así sucesivamente. Por consiguiente, en el supuesto de que D sea el denominador, $\alpha_0 = [H_3O^+]^n/D$ y $\alpha_1 = K_{a1}[H_3O^+]^{(n-1)}/D$.

Los valores alfa para bases polifuncionales se generan de manera análoga con las ecuaciones expresadas a partir de las constantes de disociación básica y de $[OH^-]$.

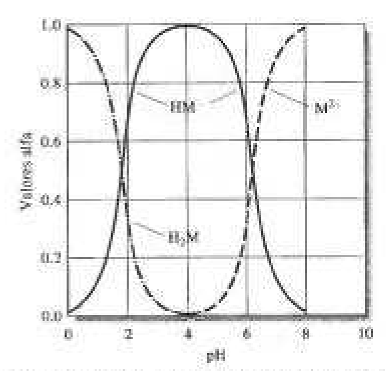
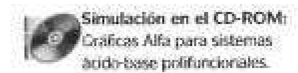


Figura 15.6. Composición de disoluciones H_2M en función del pH.

Las tres curvas de la Figura 15.6 muestran los valores alfa en función del pH de cada especie que contiene maleato. Las curvas continuas en la Figura 15.7 corresponden a los mismos valores alfa, ahora representados en función del volumen de hidróxido sódico a medida que se valora el ácido. En la figura también se muestra la curva de valoración en línea discontinua. La observación de todas estas curvas brinda una idea clara de todos los cambios de concentración ocurridos durante la valoración. Por ejemplo, la Figura 15.7 revela que, antes de la adición de base, α_0 es aproximadamente 0.7 para H_2M, mientras que α_1 es cercana a 0.3 para HM^-. A efectos prácticos, α_1 es cero. Por lo tanto, casi el 70% del ácido maleico existe como H_2M, y el 30% como HM^-. Al agregar la base, el pH y la fracción de HM^- aumentan. En el primer punto de equivalencia (pH = 4.11), casi todo el maleato está presente en la forma de HM^- ($\alpha_1 \rightarrow 1$). Más allá de dicho punto, disminuye HM^- y aumenta M^{2-}. En el segundo punto de equivalencia (pH = 9.38), y después, todo el maleato existe esencialmente en la forma de M^{2-}.



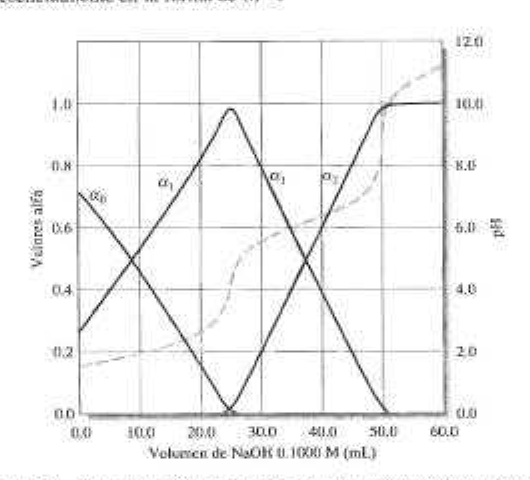


Figura 15.7. Valoración de 25.00 mL de ácido maleico 0.1000 M con NaOH 0.1000 M. Las curvas continuas son gráficas de los valores alfa en función del volumen. La curva en línea discontinua es una gráfica del pH en función del volumen.

RECUADRO 15.4

Diagramas de concentración logarítmicos

Un diagrama de concentración logarítmico es una gráfica del logaritmo de la concentración frente a una variable maestra, como el pH. Estos diagramas son útiles porque expresan la concentración de todas las especies de una disolución de ácido poliprótico en función del pH. De esta forma es posible identificar visualmente las especies importantes a un valor particular de pH. Se usa la escala logarítmica porque las concentraciones pueden variar en muchos órdenes de magnitud.

El diagrama de concentración logarítmico se aplica sólo a un ácido específico y a una concentración inicial dada de ese ácido. Estos diagramas se obtienen fácilmente a partir de los diagramas de distribución estudiados anteriormente. Los detalles sobre la elaboración de diagramas de concentración logarítmicos aparecen en el Capítulo 8 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*.

Los diagramas logarítmicos de concentración se pueden obtener a partir de la concentración del ácido y de las constantes de disociación. Se usa como ejemplo el sistema del ácido maleico estudiado anteriormente. El diagrama que se muestra en la Figura 15R.1 es un diagrama de concentración logarítmico para una concentración de ácido maleico 0.10 M (c_T = ácido maleico 0.10 M). El diagrama expresa las concentraciones de todas las formas del ácido maleico, H_2M, HM^- y M^{2-}, en función del pH. Es habitual que se incluyan también las concentraciones de H_3O^+ y OH^-. El diagrama se basa en la condición del balance de masa y en las constantes de disociación ácida. Los cambios en la pendiente del diagrama para las especies de ácido maleico ocurren cerca de lo que se llama **puntos del sistema**. Éstos se definen con la concentración total del ácido, 0.10 M en este caso, y los valores de pK_a. Para el ácido maleico, el primer punto del sistema ocurre a $\log c_T = -1$ y $pH = pK_{a1} = -\log(1.30 \times 10^{-2}) = 1.89$, y el segundo punto del sistema a $pH = pK_{a2} = -\log(5.90 \times 10^{-7}) = 6.23$ y $\log c_T = -1$. Advierta que cuando $pH = pK_{a1}$, las concentraciones de H_2M y HM^- son iguales, como lo demuestra el cruce de las líneas que indican tales concentraciones. Además, observe que en este primer punto del sistema, $[M^{2-}] \ll [HM^-]$ y $[M^{2-}] \ll [H_2M]$. Cerca de este primer punto del sistema es posible despreciar el ion maleato desprotonado y expresar el balance de masa como $c_T \approx [H_2M] + [HM^-]$.

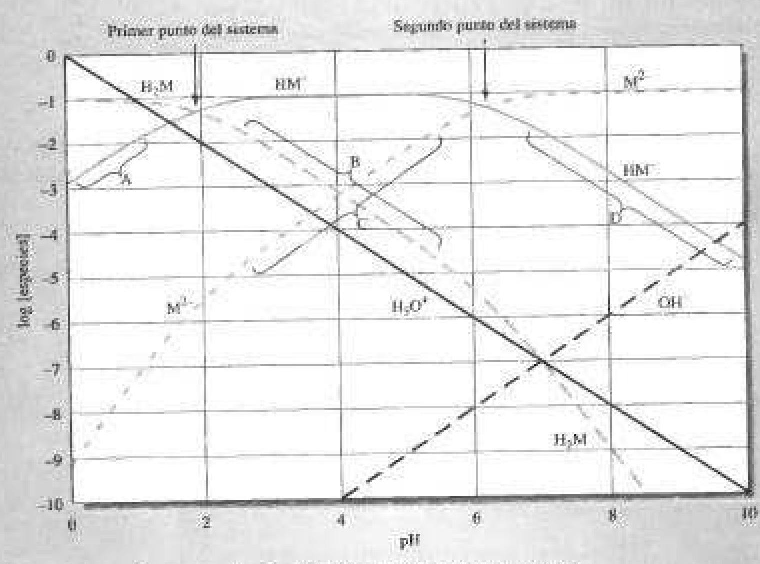


Figura 15R.1. Diagrama de concentración logarítmico para el ácido maleico 0.100 M.

A la izquierda de ese primer punto del sistema, $[H_2M] >> [HM^-]$ y, por tanto, $c_T \approx [H_2M]$. Esto viene indicado en el diagrama por la pendiente de 0 para la línea de H_2M entre los valores de pH = 0 a pH cercano a 1. En esta misma región, la concentración de HM aumenta de manera constante con el pH, ya que se separan protones de H_2M conforme se incrementa el pH. A partir de la expresión de K_{a1}, se puede escribir

$$[HM^-] = \frac{[H_2M]K_{a1}}{[H_3O^+]} \approx \frac{c_T K_{a1}}{[H_3O^+]}$$

Tomando los logaritmos a ambos lados de esta ecuación se obtiene

$$\log [HM^-] = \log c_T + \log K_{a1} - \log [H_3O^+]$$
$$= \log c_T + \log K_{a1} + pH$$

Por tanto, a la izquierda del primer punto del sistema (región A), una gráfica de log $[HM^-]$ frente al pH es una recta de pendiente +1.

Empleando estos mismos razonamientos se llega a la conclusión de que a la derecha del primer punto del sistema, $c_T \approx [HM^-]$, y

$$[H_2M] \approx \frac{c_T[H_3O^+]}{K_{a1}}$$

Tomando logaritmos a ambos lados de la ecuación se observa que una gráfica de log $[H_2M]$ frente al pH (región B) debe ser lineal y con pendiente −1. Esto es válido hasta que se llega al segundo punto del sistema, que ocurre a $pH = pK_{a2} = -\log(5.90 \times 10^{-7}) = 6.23$ y $\log c_T = -1$.

En el segundo punto del sistema las concentraciones de HM^- y M^{2-} son iguales. Advierta que a la izquierda de dicho punto, $[HM^-] \approx c_T$ y log $[M^{2-}]$ aumenta al incrementarse el pH, con una pendiente de +1 (región C). A la derecha de este segundo punto, $[M^{2-}] \approx c_T$ y log $[HM^-]$ disminuye al aumentar el pH, con un pendiente de −1 (región D). Las líneas de H_3O^+ y OH^- son fáciles de trazar, ya que

$$\log [H_3O^+] = -pH \quad y \quad \log [OH^-] = pH - 14$$

Se puede trazar un diagrama de concentración logarítmico de forma sencilla anotando las relaciones mencionadas antes. Un método aún más sencillo es modificar el diagrama de distribución de modo que produzca el diagrama de concentración logarítmico. Este último es el método que se ejemplifica en *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, en el Capítulo 8. Advierta que la gráfica es específica para una concentración analítica total de 0.10 M y para el ácido maleico, ya que se incluyen las constantes de disociación ácida.

Estimación de concentraciones a un pH dado

El diagrama de concentración logarítmico es muy útil para obtener cálculos más exactos y en la determinación de qué especies son importantes a un pH dado. Por ejemplo, si interesa determinar las concentraciones a pH = 5.7, se puede usar el diagrama de la Figura 15F.1 para saber qué especies incluir en el cálculo. A dicho valor de pH, las concentraciones de las especies que contienen maleato son $[H_2M] \approx 10^{-5}$ M, $[HM^-] \approx 0.07$ M y $[M^{2-}] \approx 0.02$ M. Así pues, las únicas especies de maleato importantes a este pH son HM^- y M^{2-}. Puesto que $[OH^-]$ es cuatro órdenes de magnitud menor que $[H_3O^+]$, se podría llevar a cabo un cálculo más preciso que las estimaciones previas al considerar sólo tres especies. Haciendo esto, se calculan las concentraciones siguientes: $[H_2M] = 1.18 \times 10^{-5}$ M, $[HM^-] = 0.077$ M y $[M^{2-}] = 0.023$ M.

Cálculo de los valores de pH

Cuando se desconoce el valor de pH, se puede usar también el diagrama logarítmico para obtener un valor aproximado. Por ejemplo, puede calcularse el pH de una disolución de ácido maleico 0.1 M. Puesto que el diagrama logarítmico expresa el balance de masa y las constantes de equilibrio, sólo se necesita una ecuación más, como la del balance de carga, para resolver con exactitud el problema. La ecuación del balance de carga de este sistema es

$$[H_3O^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

El pH se determina superponiendo gráficamente esta ecuación en el diagrama de concentración logarítmico, como se explica a continuación. Se empieza a pH = 0, y se avanza de izquierda a derecha a lo largo de la línea de H_3O^+, hasta donde esta última cruce otra línea que represente una de las especies del miembro derecho de la ecuación del balance de carga. Se observa que la línea de H_3O^+ se cruza en primer lugar con la línea de HM^-, a pH = 1.5, aproximadamente. En este punto, $[H_3O^+] = [HM^-]$. También se aprecia que las concentraciones de las otras especies de carga negativa, M^{2-} y OH^-, son insignificantes si se comparan con la concentración de HM^-. Por lo tanto, el pH aproximado de una disolución 0.1 M de ácido maleico es 1.5. Un cálculo más preciso, aplicando la fórmula cuadrática, da un pH de 1.52.

Es posible plantearse otra pregunta: ¿cuál es el pH de una disolución 0.100 M de NaHM? En este caso, la ecuación del balance de carga es

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

(Continúa)

La concentración de Na^+ es la concentración total de las especies que contienen maleato:

$$[Na^+] = c_T = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}]$$

Al sustituir esta última ecuación en la del balance de carga, se obtiene

$$[H_3O^+] + [H_2M] = [M^{2-}] + [OH^-]$$

Ahora, se superpone esta ecuación en el diagrama de concentración logarítmico. Si se empieza de nuevo a la izquierda a pH = 0, para luego desplazarse por las líneas de H_3O^+ o H_2M, se observa que a valores de pH mayores de 2, la concentración de H_2M es mayor que la de H_3O^+ en un orden de magnitud aproximadamente. Entonces, se continúa por la línea de H_2M hasta que corta a la línea de M^{2-} o la de OH^-. Se observa que se cruza primero con la línea de M^{2-} en un valor de pH ≈ 4.1. Así, $[H_2M] \approx [M^{2-}]$ y las concentraciones de $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ son relativamente pequeñas si se comparan con las de H_2M y M^{2-}. Se llega a la conclusión de que el pH de una disolución de NaHM 0.100 M es aproximadamente 4.1. El cálculo más exacto mediante la fórmula cuadrática revela que su pH es 4.08.

Por último, se calcula el pH de una disolución de Na_2M 0.100 M. La ecuación del balance de carga es la misma que antes:

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

Pero ahora la concentración de Na^+ viene dada por

$$[Na^+] = 2c_T = 2[H_2M] + 2[HM^-] + 2[M^{2-}]$$

Al sustituir esto en la ecuación del balance de carga, se obtiene

$$[H_3O^+] + 2[H_2M] + [HM^-] = [OH^-]$$

En este caso, es más fácil calcular la concentración de OH^-. De nuevo, se avanza por la línea de OH^-, ahora de derecha a izquierda, hasta cortar la línea de HM^- en un pH aproximado de 9.7. Puesto que $[H_3O^+]$ y $[H_2M]$ son pequeñas y despreciables en esta intersección, $[HM^-] \approx [OH^-]$, y se concluye que 9.7 es el pH aproximado de una disolución 0.100 M de Na_2M. Un cálculo más preciso con la fórmula cuadrática da un pH = 9.61.

Resumen de hoja de cálculo En el primer ejercicio del Capítulo 8 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se estudia el cálculo del diagrama de distribución de ácidos y bases polifuncionales. Los valores alfa se representan gráficamente en función del pH. Las gráficas son útiles para determinar las concentraciones a un pH dado y para inferir qué especies se pueden despreciar en cálculos más extensos. Se elabora un diagrama de concentración logarítmico. Este tipo de gráfica se usa para estimar las concentraciones a un pH dado y para calcular el valor del pH en diversas condiciones iniciales de un sistema de ácido débil.

TAREAS EN LA RED

Use el navegador de Internet para conectarse con **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/** En el menú Chapter Resources, elija Web Works. Localice la sección del Capítulo 15 y haga clic en el vínculo con Virtual Titrator. Luego haga clic en el marco indicado para abrir el programa de Java Virtual Titrator y desplegar dos ventanas: Menu Panel y la ventana principal de Virtual Titrator. Para comenzar, haga clic en Acids, en la barra de menú de la ventana principal, y seleccione el ácido diprótico *i*-ftálico. Examine la curva de valoración resultante. Después haga clic en Graphs/Alpha Plot vs. pH, y observe el resultado. Haga clic en Graphs/Alpha Plot vs. mL base. Repita el proceso para varios ácidos monopróticos y polipróticos, y observe los resultados.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

***15.1.** ¿Por qué es imposible valorar los tres protones del ácido fosfórico en disolución acuosa?

15.2. Indique si una disolución acuosa de los compuestos siguientes es ácida, neutra o básica. Explique su respuesta.
- *(a) NH_4OAc
- (b) KNO_2
- *(c) KNO_3
- (d) KHC_2O_4
- *(e) $K_2C_2O_4$
- (f) K_2HAsO_4
- *(g) KH_2AsO_4
- (h) K_3AsO_4

15.3. Recomiende un indicador que se pueda usar para obtener un punto final en la valoración del primer protón del H_3PO_4.

***15.4.** Proponga un indicador con el que se pueda obtener un punto final en la valoración de los dos primeros protones del H_3PO_4.

15.5. Sugiera un método para determinar las cantidades de H_3PO_4 y NaH_2PO_4 en una disolución acuosa.

15.6. Recomiende un indicador idóneo para una valoración basada en las reacciones siguientes; utilice 0.05 M cuando se necesite una concentración de punto de equivalencia.
- *(a) $H_3AsO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2AsO_4 + H_2O$
- (b) $H_2P + 2NaOH \rightarrow Na_2P + 2H_2O$ (H_2P = ácido *o*-ftálico)
- *(c) $H_2T + 2NaOH \rightarrow Na_2T + 2H_2O$ (H_2T = ácido tartárico)
- (d) $NH_2C_2H_4NH_2 + HCl \rightarrow NH_2C_2H_4NH_3Cl$
- *(e) $NH_2C_2H_4NH_2 + 2HCl \rightarrow ClNH_3C_2H_4NH_3Cl$
- (f) $H_2SO_3 + NaOH \rightarrow NaHSO_3 + H_2O$
- *(g) $H_2SO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + 2H_2O$

15.7. Calcule el pH de una disolución 0.0400 M de
- *(a) H_3AsO_3.
- (b) $C_6H_4(COOH)_2$.
- *(c) H_3PO_3.
- (d) H_2SO_3.
- *(e) H_2S.
- (f) $H_2NC_2H_4NH_2$.

15.8. Calcule el pH de una disolución 0.0400 M de
- *(a) NaH_2AsO_4.
- (b) $NaHC_2O_4$.
- *(c) NaH_2PO_3.
- (d) $NaHSO_3$.
- *(e) NaHS.
- (f) $H_2NC_2H_4NH_3^+Cl^-$.

15.9. Calcule el pH de una disolución 0.0400 M de
- *(a) Na_3AsO_4.
- (b) $Na_2C_2O_4$.
- *(c) Na_2HPO_3.
- (d) Na_2SO_3.
- *(e) Na_2S.
- (f) $C_2H_4(NH_3^+Cl^-)_2$.

***15.10.** Calcule el pH de una disolución que se prepara para que tenga las concentraciones analíticas siguientes:
- (a) 0.0500 M en H_3PO_4 y 0.0200 M en NaH_2PO_4.
- (b) 0.0300 M en NaH_2AsO_4 y 0.0500 M en Na_2HAsO_4.
- (c) 0.0600 M en Na_2CO_3 y 0.0300 M en $NaHCO_3$.
- (d) 0.0400 M en H_3PO_4 y 0.0200 M en Na_2HPO_4.
- (e) 0.0500 M en $NaHSO_4$ y 0.0400 M en Na_2SO_4.

15.11. Calcule el pH de una disolución que se prepara para que tenga las concentraciones analíticas siguientes:
- (a) 0.240 M en H_3PO_4 y 0.480 M en NaH_2PO_4.
- (b) 0.0670 M en Na_2SO_3 y 0.0315 M en $NaHSO_3$.
- (c) 0.640 M en $HOC_2H_4NH_2$ y 0.750 M en $HOC_2H_4NH_3Cl$.
- (d) 0.0240 en $H_2C_2O_4$ (ácido oxálico) y 0.0360 M en $Na_2C_2O_4$.
- (e) 0.0100 M en $Na_2C_2O_4$ y 0.0400 M en $NaHC_2O_4$.

***15.12.** Calcule el pH de una disolución que es:
- (a) 0.0100 M en HCl y 0.0200 M en ácido pícrico.
- (b) 0.0100 M en HCl y 0.0200 M en ácido benzoico.
- (c) 0.0100 M en NaOH y 0.100 M en Na_2CO_3.
- (d) 0.0100 M en NaOH y 0.100 M en NH_3.

15.13. Calcule el pH de una disolución que es:
- (a) 0.0100 M en $HClO_4$ y 0.0300 M en ácido monocloroacético.
- (b) 0.0100 M en HCl y 0.0150 M en H_2SO_4.
- (c) 0.0100 M en NaOH y 0.0300 M en Na_2S.
- (d) 0.0100 M en NaOH y 0.0300 M en acetato sódico.

***15.14.** Identifique el par ácido/base conjugado principal y calcule la relación entre ellos en una disolución tamponada a pH = 6.00 que contiene
- (a) H_2SO_3.
- (b) ácido cítrico.
- (c) ácido malónico.
- (d) ácido tartárico.

15.15. Identifique el par ácido/base conjugado principal y calcule la relación entre ellos en una disolución tamponada a pH = 9.00 que contiene:
- (a) H_2S.
- (b) diclorhidrato de etilendiamina.
- (c) H_3AsO_4.
- (d) H_2CO_3.

*15.16. ¿Cuántos gramos de $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ deben agregarse a 400 ml de H_3PO_4 0.200 M para tener un sistema tampón a pH = 7.30?

15.17. ¿Cuántos gramos de ftalato dipotásico deben añadirse a 750 ml de ácido ftálico 0.0500 M para tener un sistema tampón a pH = 5.75?

*15.18. Indique cuál es el pH del tampón que se forma al mezclar 50.0 ml de NaH_2PO_4 0.200 M con
(a) 50.0 ml de HCl 0.120 M.
(b) 50.0 ml de NaOH 0.120 M.

15.19. Señale cuál es el pH del tampón formado al añadir 100 ml de 0.150 M de ftalato ácido de potasio a
(a) 100 ml de NaOH 0.0800 M.
(b) 100 ml de HCl 0.0800 M.

*15.20. ¿Cómo prepararía 1.00 L de una disolución tampón a pH = 9.60 a partir de Na_2CO_3 0.300 M y HCl 0.200 M?

15.21. ¿Cómo prepararía 1.00 L de una disolución tampón a pH = 7.00 a partir de H_3PO_4 0.200 M y NaOH 0.160 M?

*15.22. ¿Cómo prepararía 1.00 L de una disolución tampón a pH 6.00 a partir de Na_3AsO_4 0.500 M y HCl 0.400 M?

15.23. Identifique la letra de la curva que esperaría obtener al valorar una disolución que contenga:
(a) maleato disódico, Na_2M, con un patrón ácido.
(b) ácido pirúvico, HP, con un patrón alcalino.
(c) carbonato de sodio, Na_2CO_3, con un patrón ácido.

15.24. Describa la composición de una disolución con la cual esperaría obtener una curva semejante a (vea el Problema 15.23):
(a) Curva *B*.
(b) Curva *A*.
(c) Curva *E*.

*15.25. Explique brevemente por qué la curva *B no puede* describir la valoración de una mezcla consistente en H_3PO_4 y NaH_2PO_4.

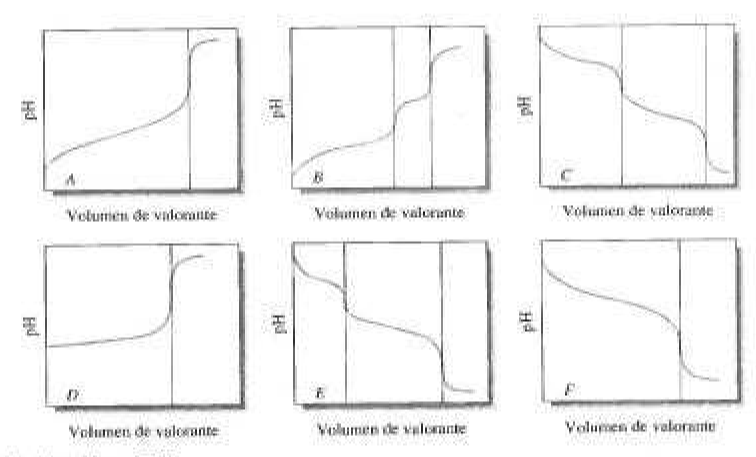
15.26. Elabore una curva para la valoración de 50.00 mL de una disolución 0.1000 M del compuesto A con una disolución 0.2000 M del compuesto B en la lista siguiente. En cada valoración calcule el pH después de añadir 0.00, 12.50, 20.00, 24.00, 25.00, 26.00, 37.50, 45.00, 49.00, 50.00, 51.00 y 60.00 mL del compuesto B:

	A	B
(a)	H_2SO_3	NaOH
(b)	Etilendiamina	HCl
(c)	H_2SO_4	NaOH

*15.27. Genere una curva para la valoración de 50 mL de una disolución cuya concentración analítica de NaOH es 0.1000 M y la de hidrazina es 0.0800 M. Calcule el pH después de agregar 0.00, 10.00, 20.00, 24.00, 25.00, 26.00, 35.00, 44.00, 45.00, 46.00 y 50.00 mL de $HClO_4$ 0.2000 M.

15.28. Genere una curva para la valoración de 50.00 mL de una disolución con concentración analítica de $HClO_4$ y ácido fórmico de 0.1000 M y 0.0800 M, respectivamente. Calcule el pH después de agregar 0.00, 10.00, 20.00, 24.00, 25.00, 26.00, 35.00, 44.00, 45.00, 46.00 y 50.00 mL de KOH 0.2000 M.

15.29. Formule constantes de equilibrio para los equilibrios siguientes, y asigne valores numéricos para las constantes:
*(a) $H_2AsO_4^- + H_2AsO_4^- \rightleftharpoons H_3AsO_4 + HAsO_4^{2-}$
(b) $HAsO_4^{2-} + HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + H_2AsO_4^-$



Curvas de valoración del problema 15.23.

*15.30. Calcule el valor numérico de la constante de equilibrio para la reacción:

$$NH_4^+ + OAc^- \rightleftharpoons NH_3 + HOAc$$

15.31. Para valores de pH de 2.00, 6.00 y 10.00, calcule el valor alfa de cada especie en una disolución acuosa de:

*(a) ácido ftálico
(b) ácido fosfórico
*(c) ácido cítrico
(d) ácido arsénico
*(e) ácido fosforoso
(f) ácido oxálico

15.32. Deduzca ecuaciones que definan α_0, α_1, α_2 y α_3 para el ácido H_3AsO_4.

15.33. **Problema de alto grado de dificultad.** El ácido malónico:

$$HOOC—CH_2—COOH, (H_2Ml)$$

es un ácido diprótico cuyas reacciones de disociación ácida son las siguientes:

$$H_2Ml \rightleftharpoons HMl^- + H^+ \qquad pK_{a1} = 2.86$$
$$HMl^- \rightleftharpoons Ml^{2-} + H^+ \qquad pK_{a2} = 5.70$$

(a) Construya un diagrama de concentración logarítmico para una concentración total del ácido malónico, c_T, de 0.050 M.
(b) A partir del diagrama del apartado (a), determine la concentración aproximada de todas las especies a valores de pH de 2.00, 3.60, 4.80 y 6.10.
(c) Determine el pH de una disolución que contenga malonato sódico, Na_2Ml, 0.050 M.
(d) Calcule el pH de una disolución que contenga malonato ácido de sodio, NaHMl, 0.050 M.
(e) Analice de qué manera podría modificar el diagrama de concentración logarítmico de modo que muestre el pH en términos de la actividad de los iones hidrógeno, a_{H^+}, en lugar de la concentración de iones hidrógeno ($pH = -\log a_{H^+}$ en vez de $pH = -\log c_{H^+}$). Sea específico en su análisis y señale cuáles serían las dificultades.

CAPÍTULO 16

Aplicaciones de las valoraciones ácido-base

Los ácidos y las bases son muy importantes en el medio ambiente, en el organismo humano y en muchos otros sistemas. En el medio ambiente, la lluvia ácida que cae en las aguas superficiales de lagos y ríos hace que éstas se tornen ácidas. El número de lagos ácidos en el este de Estados Unidos se incrementó entre 1930 y 1970 como consecuencia de la lluvia ácida; sin embargo, muchos lagos del medio-oeste de este país no tienen problemas de acidez, pese a que se supone que los centros industriales de dicha región son una fuente de contaminación importante de los ácidos presentes en la lluvia ácida. En estas zonas, las rocas superficiales son mayoritariamente de caliza (carbonato de calcio), que reacciona con el CO_2 y H_2O para formar bicarbonato. A su vez, este último neutraliza los ácidos y mantiene relativamente constante el pH. Este efecto se conoce como la **capacidad de neutralización de ácidos** del lago, que habitualmente es considerable en las áreas donde abunda la caliza. Por el contrario, muchos lagos y ríos del Este están rodeados por granito, un tipo de roca mucho menos reactiva. Estos tipos de agua tienen poca capacidad de neutralización y, por tanto, son más susceptibles a incrementar su acidez. Para combatir este problema, una práctica frecuente es importar roca caliza de los estados donde es abundante a los estados del Este, e incorporarla a lagos y ríos. La fotografía adjunta muestra a trabajadores que vierten caliza pulverizada en el Cedar Creek, del condado Shenandoah, Virginia, para neutralizar la acidez de las aguas que estaba matando las reservas de truchas arco iris. La capacidad de neutralización de ácidos suele determinarse por valoración con una disolución patrón de ácido.



Las valoraciones ácido-base se emplean mucho para determinar la concentración de analitos que son ácidos o bases, o que pueden convertirse en tales especies mediante un tratamiento adecuado[1]*. El agua es el disolvente habitual en las valoraciones ácido-base, dada su amplia disponibilidad, bajo coste y naturaleza no tóxica. Su bajo coeficiente de expansión con la temperatura es una virtud adicional. Sin embargo, algunos analitos no se pueden valorar en medios acuosos porque su solubilidad es muy baja o su fortaleza como ácidos o bases no es lo suficientemente grande para obtener puntos finales satisfactorios. Con frecuencia, estas sustancias pueden valorarse en un disolvente distinto al agua*[2]*. Este capítulo se restringirá a sistemas acuosos.*

◄ Los disolventes no acuosos, como los alcoholes metílico y etílico, el ácido acético glacial y la metil isobutilcetona, permiten frecuentemente valorar ácidos o bases demasiado débiles para ser valorados en disoluciones acuosas.

[1] Pueden encontrarse revisiones de las aplicaciones de las valoraciones ácido-base en J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 3.2, p. 3.28. Nueva York: McGraw-Hill, 1995; D. Rosenthal y P. Zuman, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2.ª ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving (eds.), Parte I, Vol. 2, Capítulo 18. Nueva York: Wiley, 1979.

[2] Para revisiones de las valoraciones ácido-base en medios no acuosos véase J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 3.3, p. 3.48. Nueva York: McGraw-Hill, 1995; *Treatise on Analytical Chemistry*, 2.ª ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving (eds.), Parte I, Vol. 2, Capítulos 19A-19E. Nueva York: Wiley, 1979.

16A REACTIVOS PARA VALORACIONES ÁCIDO-BASE

En el Capítulo 14 se indica que los ácidos y bases fuertes proporcionan los cambios más intensos del pH en el punto de equivalencia. Por este motivo, las disoluciones patrón en valoraciones ácido-base siempre se preparan con dichos reactivos.

16A.1. Preparación de las disoluciones patrón de ácidos

El ácido clorhídrico se usa ampliamente para valoraciones de bases. Las disoluciones diluidas del reactivo son estables por tiempo indefinido y no dan lugar a reacciones de precipitación con muchos cationes que pueden ser problemáticas. Se sabe que una disolución de HCl 0.1 M puede mantenerse a ebullición hasta una hora sin pérdidas de ácido, siempre y cuando se reponga periódicamente el agua evaporada; las disoluciones 0.5 M pueden estar a ebullición al menos 10 min sin pérdidas significativas.

▶ Las disoluciones de HCl, $HClO_4$ y H_2SO_4 poseen estabilidad indefinida. No precisan reestandarización a menos que ocurra una evaporación.

Las disoluciones de ácidos perclórico y sulfúrico también son estables y útiles en valoraciones en las que los iones cloruro interfieran al formar precipitados. Las disoluciones patrón de ácido nítrico se usan pocas veces debido a sus propiedades oxidantes.

Las disoluciones patrón de ácidos se preparan por lo general diluyendo un volumen aproximado del reactivo concentrado y estandarizando posteriormente la disolución diluida con un patrón primario de base. Otra opción menos frecuente es establecer la composición del ácido concentrado a partir de una cuidadosa medida de la densidad; después se diluye una cantidad pesada hasta un volumen conocido. (Se pueden encontrar tablas que relacionan la densidad de reactivos con la composición en numerosos manuales de química e ingeniería química.) También se puede preparar una disolución de ácido clorhídrico de concentración conocida con exactitud diluyendo una cantidad del reactivo concentrado con un volumen igual de agua y posterior destilación. En condiciones controladas, el cuarto final del destilado, que se conoce como HCl *en ebullición constante*, tiene una composición fija y conocida, con un contenido de ácido que sólo depende de la presión atmosférica. Para un presión P de 670-780 torr, la masa en aire del destilado que contiene exactamente un mol de H_3O^+ es[1]:

$$\frac{\text{masa de HCl en ebullición constante (g)}}{\text{moles } H_3O^+} = 164.673 + 0.02039\,P \qquad (16.1)$$

Las disoluciones patrón se preparan diluyendo cantidades pesadas de este ácido hasta volúmenes que se conozcan con exactitud.

16A.2. Estandarización de ácidos

Carbonato sódico

▶ El carbonato sódico se encuentra de manera natural en grandes depósitos como *washing soda*, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, y *trona*, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. Estos minerales se emplean ampliamente en la industria del vidrio entre muchas otras. El patrón primario de carbonato sódico se obtiene de una extensa purificación de dichos minerales.

La estandarización de ácidos con cantidades pesadas de carbonato sódico es una práctica muy frecuente. Esta sustancia está disponible comercialmente en grado de patrón primario y también se puede preparar por calentamiento del bicarbonato sódico purificado a 270-300 °C durante 1 h:

$$2NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

[1] *Official Methods of Analysis of the AOAC*, 15.ª ed., p. 692. Washington, D.C.: Association of Official Analytical Chemists, 1990.

Como se muestra en la Figura 15.5, en la valoración del carbonato sódico se observan dos puntos finales. El primero, que representa la conversión del carbonato a bicarbonato, ocurre a pH de casi 8.3, y el segundo, que implica la formación de dióxido de carbono, se observa a pH 3.8. En la estandarización, se usa siempre el segundo punto final, ya que el cambio de pH es mayor que en el primero. Es posible obtener un punto final incluso más claro haciendo hervir brevemente la disolución para eliminar el producto de la reacción, ácido carbónico y dióxido de carbono. La muestra se valora hasta la primera aparición del color ácido del indicador (como el verde de bromocresol o anaranjado de metilo). En dicho punto, la disolución contiene una gran cantidad de dióxido de carbono disuelto y pequeñas cantidades de ácido carbónico y bicarbonato que no haya reaccionado. La ebullición destruye de manera efectiva este tampón, al eliminar el ácido carbónico:

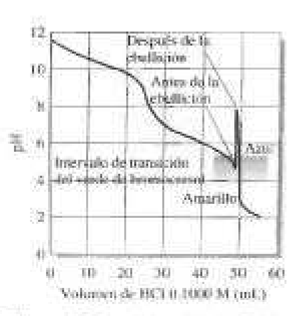


Figura 16.1. Valoración de 25.00 ml de Na_2CO_3 0.1000 M con HCl 0.1000 M. Después de añadir unos 49 ml de HCl, la disolución se lleva a ebullición, lo que produce el aumento de pH que se observa en la figura. El cambio de pH es mucho mayor cuando se agrega más HCl.

$$H_2CO_3(ac) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$

La disolución se vuelve entonces de nuevo alcalina, debido al ion bicarbonato residual. La valoración se completa después de que la disolución se enfríe. Sin embargo, ahora la disminución del pH durante las adiciones finales del ácido es considerablemente mayor, lo que genera un cambio de color más brusco (Figura 16.1).

Como alternativa, se puede introducir el ácido en una cantidad levemente en exceso para convertir el carbonato sódico en ácido carbónico. La disolución se lleva a ebullición como antes, para eliminar el dióxido de carbono, y se enfría; posteriormente, el exceso se valora por retroceso con una disolución diluida de la base. Por supuesto, la relación del volumen del ácido con el volumen de la base debe establecerse mediante una valoración independiente.

Otros patrones primarios para ácidos

El *tris*-(hidroximetil)aminometano, $(HOCH_2)_3CNH_2$, también conocido como TRIS o THAM, está disponible comercialmente con pureza de patrón primario. Posee la ventaja de tener una *masa* por mol de protones consumidos (121.1) mucho mayor que la del carbonato sódico (53.0) [véase el Ejemplo 6.1]. La reacción del TRIS con ácidos es

$$(HOCH_2)_3CNH_2 + H_3O^+ \rightleftharpoons (HOCH_2)_3CNH_3^+ + H_2O$$

◄ Una característica deseable en un patrón primario es que posea una masa alta por cada protón consumido, ya que habrá que usar una masa mayor del reactivo, lo que disminuirá el error de pesada relativo.

El óxido de mercurio(II) y el tetraborato sódico decahidrato también han sido recomendados como patrones primarios. La reacción de un ácido con el tetraborato es

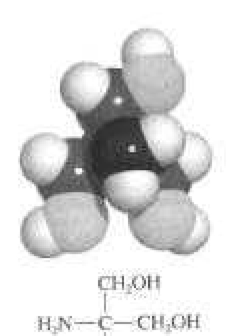
$$B_4O_7^{2-} + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

◄ El *bórax*, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, es un mineral que se obtiene en el desierto y se usa mucho en productos de limpieza. Una forma muy purificada del bórax se utiliza como patrón primario para bases.

EJEMPLO 16.1

Utilice una hoja de cálculo para comparar las masas de: (a) TRIS (121 g/mol; (b) Na_2CO_3 (106 g/mol) y (c) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (381 g/mol) que deben usarse para estandarizar una disolución de HCl aproximadamente 0.020 molar con los volúmenes siguientes de HCl: 20.00, 30.00, 40.00 y 50.00 mL. Si la desviación estándar de la pesada de las bases patrón primario es de 0.1 mg, utilice la hoja de cálculo para calcular la desviación estándar relativa porcentual que esta incertidumbre generaría en cada una de las molaridades calculadas.

(Continúa)



$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H_2N-C-CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Modelo molecular y estructura del TRIS.

La hoja de cálculo se muestra en la Figura 16.2. Se introduce la molaridad del HCl en la celda B2, y los pesos moleculares de los tres patrones primarios, en las celdas B3, B4 y B5. Se escriben los rótulos apropiados en las columnas A y C. Los volúmenes de HCl pertinentes para los cálculos se anotan en las celdas A8-A11. Aquí se ofrecerá un ejemplo de cálculo para el volumen de 20.00 mL y se mostrará la entrada de la hoja de cálculo. En cada caso, el número de milimoles de HCl se calcula a partir de

$$\text{mmol HCl} = \cancel{\text{mL HCl}} \times 0.020\,\frac{\text{mmol HCl}}{\cancel{\text{mL HCl}}}$$

(a) Para el TRIS:

$$\text{masa TRIS} = \cancel{\text{mmol HCl}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mmol TRIS}}}{\cancel{\text{mmol HCl}}} \times \frac{121\ \text{g TRIS}/\cancel{\text{mol TRIS}}}{1000\ \cancel{\text{mmol TRIS}/\text{mol TRIS}}}$$

Para el volumen de 20.00 ml de HCl, la entrada apropiada en la celda B8 es =$B$2*A8*$B$3/1000, como se muestra en la sección de documentación de la figura. El resultado es 0.048 g. Después, se copia la fórmula de la celda B8 a las celdas B9-B11 para completar la columna. La incertidumbre relativa en la molaridad a causa de la pesada sería igual a la incertidumbre relativa en el proceso mismo de pesada. Con 0.048 g de TRIS, la desviación estándar relativa porcentual (DER%) es (0.0001 g/0.048 g) × 100%, de modo que la entrada en la celda C8

	A	B	C	D	E	F	G
1	**Hoja de cálculo para comparar las masas necesarias de diversas bases en la estandarización de HCL 0.020 M**						
2	M HCl	0.020					
3	PM TRIS	121	g/mol	**Nota:** Todas las pesadas tienen desviación estándar de 0.1 mg (0.0001 g)			
4	PM Na_2CO_3	106	g/mol				
5	PM $Na_2B_4O_7{\bullet}H_2O$	381	g/mol				
6							
7	**mL HCl**	**g TRIS**	**RSD TRIS**	**g Na_2CO_3**	**RSD Na_2CO_3**	**g $Na_2B_4O_7{\bullet}H_2O$**	**RSD $Na_2B_4O_7{\bullet}H_2O$**
8	20.00	0.048	0.21	0.021	0.47	0.08	0.13
9	30.00	0.073	0.14	0.032	0.31	0.11	0.09
10	40.00	0.097	0.10	0.042	0.24	0.15	0.07
11	50.00	0.121	0.08	0.053	0.19	0.19	0.05
12							
13	**Documentación**						
14	Celda B8=$B$2*A8*1*$B$3/1000						
15	Celda C8=(0.0001/B8)*100						
16	Celda D8=$B$2*A8*1/2*$B$4/1000						
17	Celda E8=(0.0001/D8)*100						
18	Celda F8=$B$2*A8*1/2*$B$5/1000						
19	Celda G8=(0.0001/F8)*100						

Figura 16.2. Hoja de cálculo para comparar las masas y errores relativos con el uso de diferentes patrones primarios de bases en la estandarización de disoluciones de HCl. DER = desviación estándar relativa.

es la que se muestra en la Figura 16.2. La fórmula de esa celda se copia entonces en las celdas C9-C11.

(b) Para el Na_2CO_3:

$$\text{masa } Na_2CO_3 = \text{mmol HCl} \times \frac{1 \text{ mmol } Na_2CO_3}{2 \text{ mmol HCl}} \times \frac{106 \text{ g } Na_2CO_3/\text{mol } Na_2CO_3}{1000 \text{ mmol } Na_2CO_3/\text{mol } Na_2CO_3}$$

Este resultado se introduce en la celda D8, como se muestra en la Figura 16.2, y se copia a las celdas D9-D11. La desviación estándar relativa porcentual en la celda E8 se calcula como (0.0001/D8) × 100. La fórmula de E8 se copia en las celdas E9-E11.

(c) De manera similar, para $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$:

$$\text{masa borax} = \text{mmol HCl} \times \frac{1 \text{ mmol borax}}{2 \text{ mmol HCl}} \times \frac{381 \text{ g borax/mol borax}}{1000 \text{ mmol borax/mol borax}}$$

En la Figura 16.2, observe que la desviación estándar relativa del TRIS es 0.10% o menor si el volumen de HCl es mayor de 40.00 mL. Para el Na_2CO_3, se requerirían más de 50.00 ml de HCl para ese nivel de incertidumbre. En el caso del bórax, bastaría cualquier volumen que exceda unos 26.00 mL.

16A.3. Preparación de disoluciones patrón de bases

Aunque el hidróxido sódico es la base más empleada en la preparación de disoluciones patrón, también se usan los hidróxidos de potasio y de bario. Ninguno de ellos se obtiene con pureza de patrón primario, de modo que se requiere estandarizar estas disoluciones después de su preparación.

Efecto del dióxido de carbono en las disoluciones patrón de bases

En disolución y en estado sólido, los hidróxidos de sodio, de potasio y de bario reaccionan de manera rápida con el dióxido de carbono atmosférico y se produce el carbonato respectivo:

$$CO_2(g) + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

Aunque la producción de cada ion carbonato requiere dos iones de hidróxido, la captación de dióxido de carbono por una disolución alcalina no modifica necesariamente su capacidad de combinación con iones hidronio. Así pues, en el punto final de una valoración que requiera un indicador de intervalo ácido (como el verde de bromocresol), cada ion carbonato producido a partir de hidróxidos de sodio o de potasio habrá reaccionado con dos iones hidronio del ácido (véase la Figura 16.1):

$$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \rightarrow H_2CO_3 + 2H_2O$$

◄ La absorción del dióxido de carbono por una disolución estandarizada de hidróxidos sódico o de potasio produce un error sistemático negativo en el análisis cuando se usa un indicador con intervalo alcalino; dicho error no ocurre si el intervalo del indicador es ácido.

La cantidad de iones hidronio consumida en esta reacción es idéntica a la cantidad de hidróxido perdida durante la formación del ion carbonato, de modo que no se incurre en error.

Desafortunadamente, muchas aplicaciones de los patrones alcalinos requieran un indicador con intervalo de transición básico (como la fenolftaleína). En este caso, cuando se observa el cambio de color, cada ion carbonato ha reaccionado sólo con un ion hidronio del indicador:

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightarrow HCO_3^- + H_2O$$

Por tanto, la concentración efectiva de la base disminuye por la absorción de dióxido de carbono y se produce un error sistemático (llamado **error de carbonato**).

EJEMPLO 16.2

Una disolución de NaOH sin carbonato resulta ser 0.05118 M inmediatamente después de su preparación. Se expone al aire exactamente 1.000 L de esta disolución durante algún tiempo y absorbe 0.1962 g CO_2. Calcule el error de carbonato relativo que ocurriría en la determinación de ácido acético con la disolución contaminada si se empleara la fenolftaleína como indicador.

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

$$c_{Na_2CO_3} = 0.1962\ \cancel{g\ CO_2} \times \frac{1\ \cancel{mol\ CO_2}}{44.01\ \cancel{g\ CO_2}} \times \frac{1\ mol\ Na_2CO_3}{\cancel{mol\ CO_2}} \times$$

$$\times \frac{1}{1.000\ L\ disolución} = 4.458 \times 10^{-3}\ M$$

La concentración efectiva c_{NaOH} del NaOH para el ácido acético es entonces:

$$c_{NaOH} = 0.05118 \frac{mol\ NaOH}{L} - \frac{4.458 \times 10^{-3}\ \cancel{mol\ Na_2CO_3}}{L}$$

$$\times \frac{1\ \cancel{mol\ HCl}}{\cancel{mol\ Na_2CO_3}} \times \frac{1\ mol\ NaOH}{\cancel{mol\ HCl}}$$

$$= 0.04672\ M$$

$$\textbf{error relativo} = \frac{0.04672 - 0.05118}{0.05118} \times 100\% = -8.75\%$$

Los reactivos sólidos usados para preparar disoluciones patrón de bases siempre están contaminados con cantidades significativas de ion carbonato. La presencia de este contaminante no causa el error de carbonato, siempre y cuando se use el mismo indicador para la estandarización y análisis. No obstante, sí que disminuye la claridad de los puntos finales. Por consiguiente, es usual que se tomen medidas para retirar el ion carbonato antes de estandarizar una disolución de una base.

El mejor método de preparación de disoluciones de hidróxido sódico sin carbonato aprovecha la baja solubilidad del carbonato sódico en disoluciones concentradas de la base. Se prepara (o se adquiere comercialmente) una disolución acuosa de hidróxido sódico aproximadamente al 50%. Se permite que el carbonato sódico sólido se asiente, para producir un líquido claro que se decanta y diluye hasta obtener la concentración necesaria. (De forma alternativa, se extrae el sólido por filtración al vacío.)

► El ion carbonato no es deseable en disoluciones patrón básicas, ya que disminuye la claridad de los puntos terminales.

► **ADVERTENCIA:** Las disoluciones concentradas de NaOH (y KOH) son muy corrosivas para la piel. En la preparación de disoluciones patrón de NaOH, **debe usarse en todo momento** una protección para la cara, guantes de hule y ropa protectora.

El agua que se usa para preparar disoluciones de bases sin bicarbonato tampoco debe contener dióxido de carbono. El agua destilada, que a veces se sobresatura con dióxido de carbono, debe llevarse a ebullición breve para eliminar el gas. Posteriormente, antes de introducir la base, se deja enfriar el agua hasta la temperatura ambiental, ya que las disoluciones calientes de bases absorben rápidamente el dióxido de carbono. El agua desionizada generalmente no contiene cantidades significativas de dióxido de carbono.

Un frasco de polietileno con tapa hermética proporciona habitualmente una protección adecuada a corto plazo contra la captación de dióxido de carbono atmosférico. Antes de taparlo, se comprime el frasco para minimizar el aire en su interior. También debe tenerse cuidado de mantenerlo cerrado, excepto durante los breves periodos en los que se transfiere su contenido a una bureta. Las disoluciones de hidróxido sódico hacen que finalmente los frascos de polietileno se vuelvan frágiles.

La concentración de una disolución de hidróxido sódico disminuye lentamente (0.1-0.3%/semana) si ésta se almacena en frascos de vidrio. La pérdida de fortaleza se debe a la reacción de la base y el vidrio para formar de silicatos sódicos. Por esta razón, las disoluciones patrón de bases no deben almacenarse durante largos periodos de tiempo (mayores de 1-2 semanas) en recipientes de vidrio. Además, bajo ningún concepto se deben tener bases en recipientes con tapa de vidrio, ya que la reacción entre la base y la tapa puede hacer que está última se «congele» después de un breve periodo de tiempo. Por último, para evitar este mismo fenómeno, las buretas con llave de vidrio se deben vaciar de manera inmediata y lavar a fondo con agua, después de su uso con disoluciones patrón de bases. Las buretas equipadas con llaves de Teflon no tienen este problema.

◀ El agua que está en equilibrio con los componentes de la atmósfera contiene apenas 1.5×10^{-5} mol CO_2/L, cantidad que tiene un efecto insignificante en la fortaleza de muchos patrones alcalinos. Una forma alternativa a la ebullición para retirar el CO_2 de disoluciones sobresaturadas de CO_2 es eliminar el exceso de gas burbujeando aire por el agua durante varias horas. Este proceso se llama *sparging*, y da lugar a una disolución que contiene la concentración de equilibrio del CO_2.

El sparging es el proceso de extraer un gas de una disolución al hacer burbujear un gas inerte por la disolución.

◀ Es preferible almacenar disoluciones de bases en frascos de polietileno, no de vidrio, dada la reacción entre las bases y el vidrio. Esas disoluciones bajo ningún concepto deben guardarse en frascos con tapa de vidrio; tras dejarlas en ellos durante algún tiempo, es frecuente que sea imposible quitar la tapa.

16A.4. Estandarización de bases

Existen varios patrones primarios excelentes para la estandarización de bases. Muchos de ellos son ácidos orgánicos débiles, que requieren el uso de un indicador con intervalo de transición básico.

Ftalato ácido de potasio

El ftalato ácido de potasio, $KHC_8H_4O_4$, es un patrón primario idóneo. Se trata de un sólido cristalino no higroscópico con una masa molar alta (204.2 g/mol). La sal comercial de grado analítico puede usarse sin purificación adicional para muchos propósitos. En el caso de trabajos más precisos, puede obtenerse ftalato ácido de potasio de pureza certificada en el National Institute of Standards and Technology.

◀ Las disoluciones patrón de bases fuertes no se pueden preparar directamente por pesada y siempre se deben estandarizar con un patrón primario con propiedades ácidas.

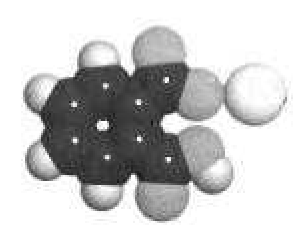
Otros patrones primarios para bases

El ácido benzoico se puede obtener con pureza de patrón primario y se puede usar para la estandarización de bases. Su solubilidad en agua es limitada, de modo que este reactivo se disuelve generalmente en etanol antes de su dilución con agua y valoración. En este proceso de estandarización se debe usar siempre un blanco, ya que el alcohol comercial a veces es levemente ácido.

El yodato de hidrógeno y potasio, $KH(IO_3)_2$, es un patrón primario excelente con una masa molecular alta por mol de protones. Además, se trata de un ácido fuerte, que puede valorarse casi con cualquier indicador cuyo intervalo de transición esté comprendido entre pH 4 y 10.

◀ A diferencia de todos los demás patrones primarios para bases, el $KH(IO_3)_2$ tiene la ventaja de ser un ácido fuerte, lo cual hace que la elección del indicador sea menos crítica.

16B APLICACIONES CARACTERÍSTICAS DE LAS VALORACIONES ÁCIDO-BASE



Estructura y modelo molecular del ftalato ácido de potasio.

Las valoraciones ácido-base se usan para determinar innumerables especies inorgánicas, orgánicas y biológicas que poseen inherentes propiedades ácidas o básicas. Sin embargo, de igual importancia son las numerosas aplicaciones que implican la conversión de un analito en un ácido o base mediante un tratamiento químico apropiado, seguido de la valoración con un patrón de ácido o base fuerte.

Son dos los tipos principales de puntos finales más empleados en las valoraciones ácido-base. El primero es un punto final visual que se basa en indicadores como los descritos en la Sección 14A. El segundo es un punto final *potenciométrico*, en el que se determina el potencial de un electrodo de vidrio/calomelanos con un voltímetro. El potencial medido es directamente proporcional al pH. Los puntos finales potenciométricos se describen en la Sección 21G.

16B.1. Análisis elemental

► Las valoraciones ácido-base todavía se cuentan entre los métodos analíticos más usados.

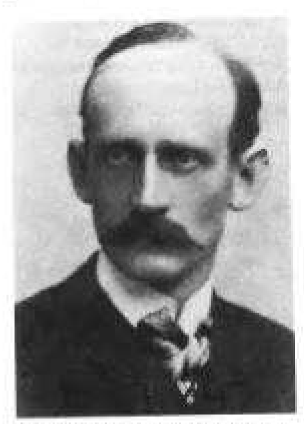
Existen varios elementos químicos de importancia en sistemas orgánicos y biológicos que se determinan adecuadamente con métodos que incluyen una valoración ácido-base como paso final. En general, los elementos susceptibles de este tipo de análisis son los no metálicos, entre ellos el carbono, nitrógeno, cloro, bromo y flúor, además de otras especies menos comunes. El pretratamiento convierte al elemento en un ácido o base inorgánica, que se valora posteriormente. Los siguientes son algunos ejemplos.

Nitrógeno

► Cada año, se realizan centenares de miles de determinaciones de nitrógeno por el método Kjeldahl, principalmente para determinar el contenido de proteínas de carnes, gramíneas y alimentos para animales.

El nitrógeno está presente en una amplia variedad de sustancias de interés en la investigación, industria y agricultura. Los aminoácidos, proteínas, medicamentos de síntesis, fertilizantes, explosivos, suelos, abastos de agua potable y colorantes son ejemplos de ello. Por eso los métodos analíticos de determinación del nitrógeno, particularmente en sustratos orgánicos, son de especial importancia.

El método más usado para determinación del nitrógeno orgánico es el *método Kjeldahl* y se basa en una valoración ácido-base. Es un procedimiento directo, que no requiere equipo especial y es fácilmente adaptable al análisis de rutina de numerosas muestras. Este método (o alguna de sus modificaciones) es la manera estándar de determinar el contenido de proteínas de gramíneas, carnes y otros materiales biológicos. Como muchas proteínas contienen aproximadamente el mismo porcentaje de nitrógeno, si se multiplica dicho porcentaje por un factor adecuado (6.25 en el caso de carnes, 6.38 con los productos lácteos y 5.70 en el caso de cereales) se obtiene el porcentaje de proteínas de una muestra.



El método Kjeldahl fue desarrollado por un químico danés que fue el primero en describirlo en 1883. (J. Kjeldahl, *Z. Anal. Chem.*, **1883**, 22, 366.)

RECUADRO 16.1

Determinación de las proteínas séricas totales

La determinación de las proteínas totales en el suero es una medida clínica importante empleada en el diagnóstico de enfermedades del hígado. Aunque el método Kjeldahl tiene gran precisión y exactitud, es demasiado lento y complejo para la determinación rutinaria de las proteínas totales en el suero. Sin embargo, históricamente ha sido el método de referencia con el que se comparan otros métodos. Entre los métodos de uso común, se incluyen el *método de Biuret* y el

método de Lowry. En el método de Biuret se usa un reactivo que contiene iones cúpricos y se forma un complejo violáceo entre los iones Cu^{2+} y los enlaces peptídicos. El aumento en la absorción de la radiación visible se usa para medir las proteínas séricas. Se trata de un método muy automatizado. En el procedimiento de Lowry, la muestra de suero se trata previamente con una disolución alcalina de cobre y, posteriormente, con un reactivo fenólico. La disolución adquiere color por la reducción de los ácidos fosfotúngstico y fosfomolíbdico a un heteropoliácido azul. Tanto el método de Biuret como el de Lowry recurren a la espectrofotometría (véase el Capítulo 26) para las medidas cuantitativas.

RECUADRO 16.2

Otros métodos de determinación del nitrógeno orgánico

Existen otros métodos para determinar el contenido de nitrógeno en materiales orgánicos. En el *método de Dumas*, la muestra se mezcla con óxido de cobre(II) en polvo y se quema en un tubo de combustión para obtener dióxido de carbono, agua, nitrógeno y pequeñas cantidades de óxidos de nitrógeno. Un flujo de dióxido de carbono arrastra estos productos hasta un lecho de cobre caliente que reduce los óxidos de nitrógeno presentes a nitrógeno elemental. Posteriormente, la mezcla se trasvasa a una bureta de gas llena de hidróxido de potasio concentrado. El único componente que no es absorbido por la base es el nitrógeno, cuyo volumen se mide directamente.

El método más reciente para la determinación del nitrógeno orgánico incluye la combustión de la muestra a 1100 °C durante unos minutos para convertir el nitrógeno en monóxido de nitrógeno, NO. Posteriormente, se introduce ozono en la mezcla gaseosa, con lo que el monóxido de nitrógeno se oxida a dióxido de nitrógeno. Esta reacción emite una radiación visible (*quimioluminiscencia*), cuya intensidad se mide y es proporcional al contenido de nitrógeno de la muestra. La quimioluminiscencia se analiza con detalle en el Capítulo 27. Comercialmente está disponible un instrumento para llevar a cabo este procedimiento.

En el método Kjeldahl, la muestra se descompone en ácido sulfúrico concentrado y caliente para convertir el nitrógeno en iones amonio. Posteriormente, la disolución resultante se enfría, se diluye y se alcaliniza. El amonio liberado se destila, se recoge sobre una disolución ácida y se determina mediante valoración ácido-base.

La etapa crítica del método Kjeldahl es la descomposición con ácido sulfúrico, que oxida el carbono e hidrógeno de la muestra a dióxido de carbono y agua. Sin embargo, el comportamiento del nitrógeno depende de su estado de combinación en la muestra original. El nitrógeno de las aminas y amidas se transforma cuantitativamente en iones amonio. Sin embargo, los grupos nitro, azo y azoxi dan lugar a nitrógeno elemental o a sus diversos óxidos, los cuales se pierden en el medio ácido caliente. Esta pérdida puede evitarse si se precalienta la muestra con un agente reductor para formar productos que se comportan como el nitrógeno de amidas o aminas. En uno de estos procedimientos de prerreducción, se añaden ácido salicílico y tiosulfato sódico a la disolución concentrada de ácido sulfúrico que contiene la muestra. Después de un breve periodo de tiempo, la digestión se lleva a cabo de la manera habitual.

▶ $-NO_2$ grupo nitro; $-N{=}N-$ grupo azo; $-N^{+}{=}N-$ con O^{-} grupo azoxi

Ciertos compuestos aromáticos heterocíclicos, como la piridina y sus derivados, son especialmente resistentes a la descomposición completa con el ácido sulfúrico. Como consecuencia, dichas sustancias dan lugar a resultados bajos (Figura 5.3), a menos que se tomen precauciones especiales.

La etapa de descomposición es frecuentemente la que más tiempo requiere en una determinación Kjeldahl. Algunas muestras pueden requerir periodos de calentamiento mayores de 1 h. Se han propuesto numerosas modificaciones del procedimiento original para abreviar el tiempo de digestión. En la modificación más ampliamente empleada, se añade una sal neutra, como el sulfato de potasio, para aumentar el punto de ebullición de la disolución de ácido sulfúrico y, por tanto, la temperatura a la cual ocurre la descomposición. En otra modificación, se agrega una disolución de peróxido de hidrógeno a la mezcla después de que la digestión haya descompuesto gran parte de la matriz orgánica.

Muchas sustancias catalizan la descomposición de compuestos orgánicos con ácido sulfúrico. El mercurio, cobre y selenio, combinados o en estado elemental, son efectivos para ello. En el caso del mercurio(II), éste debe precipitarse con sulfuro de hidrógeno antes de la destilación, para evitar la retención del amoniaco como un complejo mercurio(II)-amina.

EJEMPLO 16.3

Se analiza una muestra de 0.7121 g de harina de trigo por el método Kjeldahl. El amonio formado por adición de la base concentrada después de la digestión con H_2SO_4 se destila en 25.00 mL de HCl 0.04977 M. Después, el exceso de HCl se valora por retroceso con 3.97 mL de NaOH 0.04012 M. Calcule el porcentaje de proteínas en la harina.

$$\text{cantidad de HCL} = 25.00\ \cancel{\text{mL HCl}} \times 0.04977\ \frac{\text{mmol HCl}}{\cancel{\text{mL HCl}}} = 1.2443\ \text{mmol}$$

$$\text{cantidad de NaOH} = 3.97\ \cancel{\text{mL NaOH}} \times 0.04012\ \frac{\text{mmol NaOH}}{\cancel{\text{mL NaOH}}} = 0.1593\ \text{mmol}$$

$$\text{cantidad de N} = 1.0850\ \text{mmol}$$

$$\%\ \text{N} = \frac{1.0850\ \cancel{\text{mmol N}} \times \dfrac{0.014007\ \text{g N}}{\cancel{\text{mmol N}}}}{0.7121\ \text{g de muestra}} \times 100\% = 2.1341$$

$$\%\ \text{de proteína}\ 2.1341\ \cancel{\%\ \text{N}} \times \frac{5.70\%\ \text{de proteína}}{\cancel{\%\ \text{N}}} = 12.16$$

Azufre

El azufre en materiales orgánicos y biológicos se puede determinar apropiadamente por combustión de la muestra en una corriente de oxígeno. El dióxido de azufre (al igual que el trióxido de azufre) formado durante la oxidación se recoge por destilación en una disolución diluida de peróxido de hidrógeno:

$$SO_2(g) + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

Después, el ácido sulfúrico se valora con una base patrón.

► El dióxido de azufre presente en la atmósfera se determina frecuentemente haciendo pasar una muestra por una disolución de peróxido de hidrógeno y valorando después el ácido sulfúrico producido.

Otros elementos

En la Tabla 16.1 se mencionan otros elementos que pueden determinarse con métodos basados en valoraciones ácido-base.

TABLA 16.1.
Análisis elementales basados en valoraciones ácido-base

Elemento	Se convierte en	Productos de adsorción o precipitación	Valoración
N	NH_3	$NH_3(g) + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$	Exceso de HCl con NaOH
S	SO_2	$SO_2(g) + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$	NaOH
C	CO_2	$CO_2(g) + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(CO)_3(s) + H_2O$	Exceso de $Ba(OH)_2$ con HCl
Cl(Br)	HCl	$HCl(g) + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$	NaOH
F	SiF_4	$SiF_4(g) + H_2O \rightarrow H_2SiF_6$	NaOH
P	H_3PO_4	$12H_2MoO_4 + 3NH_4^+ + H_3PO_4 \rightarrow$ $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3(s) + 12H_2O + 3H^+$ $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3(s) + 26OH^- \rightarrow$ $HPO_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 14H_2O + 3NH_3(g)$	Exceso de NaOH con HCl

16B.2. Determinación de sustancias inorgánicas

Hay numerosas especies inorgánicas que se pueden determinar por valoración con ácidos o bases fuertes. Los siguientes son algunos ejemplos.

Sales de amonio

Las sales de amonio se pueden determinar convenientemente por conversión a amoniaco con una base fuerte y posterior destilación. El amoniaco se recoge y valora como en el método Kjeldahl.

Nitratos y nitritos

El método que se acaba de describir para las sales de amonio puede ampliarse a la determinación de nitratos o nitritos inorgánicos. Inicialmente, estos iones se reducen al ion amonio con aleación de Devarda (50% de Cu, 45% de Al y 5% de Zn). Se introducen gránulos de la aleación en una disolución muy alcalina de la muestra en un matraz Kjeldahl. Tras completar la reacción se destila el amoniaco. La aleación de Arnd (60% de Cu y 40% de Mg) se ha usado también como agente reductor.

Carbonato y mezclas de carbonatos

Un ejemplo interesante de cómo emplear las valoraciones ácido-base para el análisis de una mezcla es la determinación cuantitativa y cualitativa de los componentes de una disolución que contiene carbonato sódico, bicarbonato de sodio e hidróxido sódico, bien solos o mezclados. En cualquier disolución no pueden existir más de dos de esos tres componentes en cantidades apreciables, ya que la reacción elimina

TABLA 16.2
Relaciones de volumen en el análisis de mezclas que contienen los iones hidróxido, carbonato y bicarbonato

Componentes de la muestra	Relación de V_{phth} con V_{bcg} en la valoración de un volumen igual de muestra*
NaOH	$V_{phth} = V_{bcg}$
Na_2CO_3	$V_{phth} = \frac{1}{2}V_{bcg}$
$NaHCO_3$	$V_{phth} = 0$; $V_{bcg} > 0$
NaOH, Na_2CO_3	$V_{phth} > \frac{1}{2}V_{bcg}$
Na_2CO_3, $NaHCO_3$	$V_{phth} < \frac{1}{2}V_{bcg}$

* V_{phth} = volumen de ácido necesario para el punto final con fenolftaleína; V_{bcg} = volumen de ácido necesario para el punto final con verde de bromocresol.

al tercero. Así pues, la mezcla de hidróxido sódico con bicarbonato sódico produce la formación de carbonato sódico hasta que se agota uno u otro de los reactivos originales, o ambos. Si se consume el hidróxido sódico, la disolución contiene carbonatos y bicarbonatos sódicos; cuando se agota el bicarbonato sódico, permanecen el carbonato sódico y el hidróxido sódico, y si se mezclan cantidades equimolares de bicarbonato sódico y de hidróxido sódico, el soluto principal será el carbonato sódico.

El análisis de tales mezclas requiere dos valoraciones, una con un indicador de intervalo alcalino, como la fenolftaleína, y otra con un indicador de intervalo ácido, como el verde de bromocresol. Posteriormente, se puede deducir la composición de la disolución a partir de los volúmenes relativos de ácido necesarios para valorar volúmenes iguales de muestra (Tabla 16.2 y Figura 16.3). Una vez establecida la composición de la disolución, es posible emplear los datos de volumen para determinar la concentración de cada componente en la muestra.

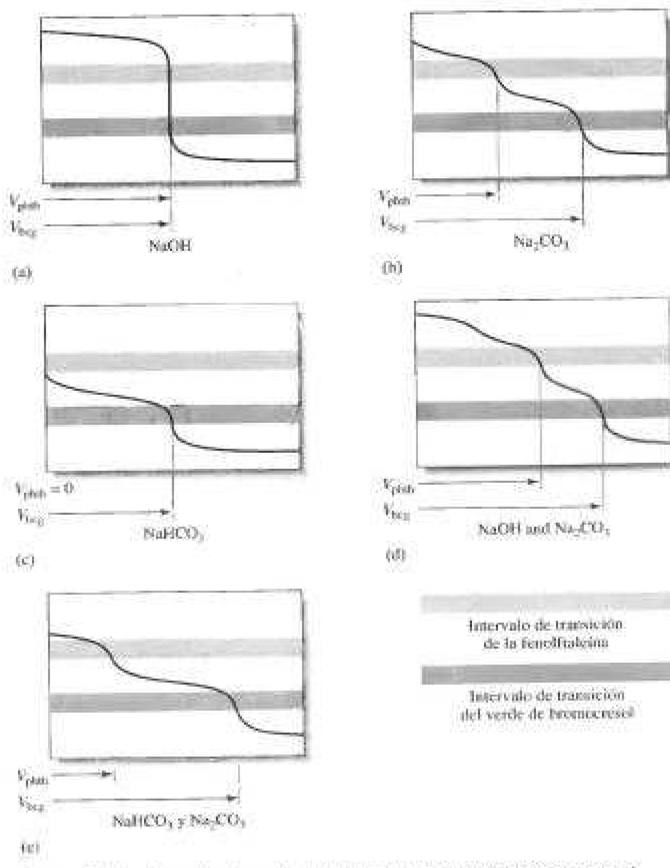


Figura 16.3. Curvas de valoración e intervalos de transición del indicador para el análisis de mezclas que contienen los iones hidróxido, carbonato y bicarbonato.

EJEMPLO 16.4

Una disolución contiene $NaHCO_3$, Na_2CO_3 y NaOH, ya sea solos o en una posible combinación. La valoración de una alícuota de 50.0 mL hasta el punto final con fenolftaleína requiere 22.1 mL de 0.100 M HCl. Una segunda alícuota de 50.0 mL requiere 48.4 mL de HCl cuando se valora empleando verde de bromocresol como indicador. Deduzca la composición y calcule las concentraciones molares de los solutos en la disolución original.

Si la disolución únicamente contuviese NaOH, el volumen de ácido necesario sería el mismo, independientemente del indicador que se usara (Figura 16.3a). De manera similar, es posible descartar la presencia exclusiva de Na_2CO_3, ya que la valoración de este compuesto empleando verde de bromocresol consumiría justo el doble de volumen de ácido que empleando fenolftaleína (Figura 16.3b). Sin embargo, el hecho es que la segunda valoración requiere 48.4 mL. Menos de la mitad de esta cantidad participa en la primera valoración, de modo que la disolución debe contener algo de $NaHCO_3$, además del Na_2CO_3 (Figura 16.3c). Ahora, es posible calcular la concentración de los dos componentes.

Cuando se alcanza el punto final con fenolftaleína, el CO_3^{2-} presente originalmente se convierte en HCO_3^-. Así pues:

$$\text{n.° mmol de } Na_2CO_3 = 22.1 \text{ mL} \times 0.100 \text{ mmol/mL} = 2.21$$

La valoración desde el punto final de fenolftaleína al de verde de bromocresol (48.4 − 22.1 = 26.3 ml) incluye el bicarbonato presente originalmente y el que se forma por la valoración del carbonato. De esta forma:

$$\text{n.° mmol de } NaHCO_3 + \text{n.° mmol } Na_2CO_3 = 26.3 \times 0.100 = 2.63$$

Por lo tanto,

$$\text{n.° mmol de } NaHCO_3 = 2.63 - 2.21 = 0.42$$

Las concentraciones molares se calculan fácilmente a partir de esos datos:

$$c_{Na_2CO_3} = \frac{2.21 \text{ mmol}}{50.0 \text{ mL}} = 0.0442 \text{ M}$$

$$c_{NaHCO_3} = \frac{0.42 \text{ mmol}}{50.0 \text{ mL}} = 0.084 \text{ M}$$

◄ Las mezclas compatibles que contengan dos de los siguientes compuestos también pueden analizarse de manera similar: HCl, H_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, Na_3PO_4 y NaOH.

◄ ¿Cómo analizaría una mezcla de HCl y H_3PO_4 o una de Na_3PO_4 y Na_2HPO_4? Vea la curva *A* la Figura 15-4.

El método descrito en el Ejemplo 16.4 no es del todo satisfactorio, ya que el cambio de pH correspondiente al punto de equivalencia del bicarbonato no es lo suficientemente grande para obtener un cambio del color bien definido con un indicador químico (Figura 15.5). Como consecuencia son de esperar errores relativos del 1% o mayores.

La exactitud de estos métodos analíticos para disoluciones que contienen mezclas de iones carbonato y bicarbonato o de iones carbonato e hidróxido puede mejorarse mucho aprovechando la limitada solubilidad del carbonato de bario en disoluciones neutras y alcalinas. Por ejemplo, en **el método de Winkler** para el análisis de mezclas de carbonato/hidróxido, ambos componentes se valoran con un patrón ácido y un indicador de intervalo ácido, como el verde de bromocresol. (El punto final se establece después de llevar la disolución a ebullición para eliminar el dióxido de car-

bono). Posteriormente se añade un exceso no medido de cloruro de bario neutro a una segunda alícuota de la disolución de muestra, para precipitar el ion carbonato, después de lo cual se valora el ion hidróxido empleando fenolftaleína. La presencia del carbonato de bario, apenas soluble, no interfiere si la concentración del ion bario es mayor de 0.1 M.

Los iones bicarbonato y carbonato pueden determinarse con exactitud en mezclas valorando primero ambos iones con un ácido estándar hasta un punto final con un indicador de intervalo ácido (con ebullición, para eliminar el dióxido de carbono). En una segunda alícuota se convierte el bicarbonato en carbonato mediante la adición de un exceso conocido del patrón alcalino. Después se añade un exceso considerable de cloruro de bario, y el exceso de base se valora con un patrón ácido empleando fenolftaleína.

La presencia del carbonato de bario sólido no obstaculiza la detección de los puntos finales con ninguno de los dos métodos.

16B.3. Determinación de grupos funcionales orgánicos

Existen métodos apropiados para la determinación directa o indirecta de varios grupos funcionales orgánicos mediante valoraciones ácido-base. A continuación se describen brevemente los métodos para los grupos más comunes.

Grupos de ácidos carboxílico y sulfónico

Los grupos de ácidos carboxílico y sulfónico son dos de las estructuras más frecuentes que proporcionan acidez a los compuestos orgánicos. Muchos ácidos carboxílicos tienen constantes de disociación en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-6}, por lo que se valoran fácilmente. Se requiere un indicador que cambie de color en un intervalo alcalino, como la fenolftaleína.

Muchos ácidos carboxílicos no tienen suficiente solubilidad en agua para poder llevar a cabo su valoración directa en ese medio. En estos casos, el ácido se puede disolver en etanol y valorarse con una base acuosa. También es posible disolver el ácido en un exceso del patrón alcalino, ello seguido de valoración por retroceso con un patrón ácido.

Los ácidos sulfónicos generalmente son fuertes y se disuelven con facilidad en agua. Así pues, su valoración con una base es sencilla.

Las valoraciones ácido-base se usan frecuentemente para determinar el peso equivalente de ácidos orgánicos purificados (Recuadro 16.3). Los pesos equivalentes son de gran ayuda en la identificación cualitativa de este tipo de ácidos.

El **peso equivalente** de un ácido o base es la masa del ácido o base, en gramos, que reacciona con un mol o contiene un mol de protones. Así pues, el peso equivalente del KOH (56.11 g/mol) es su masa molar, mientras que en el caso del $Ba(OH)_2$ es la masa molar dividida entre dos (1/2 × 171.3 g/mol).

Grupos amino

Las aminas alifáticas generalmente tienen constantes de disociación alcalinas del orden de 10^{-5} y, por tanto, es posible su valoración directa con una disolución de un ácido fuerte. Sin embargo, las aminas aromáticas, como la anilina y sus derivados, suelen ser demasiado débiles para posibilitar su valoración en un medio acuoso ($K_b \approx 10^{-10}$). Lo mismo ocurre para las aminas cíclicas de naturaleza aromática, como la piridina y sus derivados. Muchas aminas cíclicas saturadas, entre ellas la piperidina, se asemejan a las aminas alifáticas en su comportamiento ácido-base y, por tanto, es posible valorarlas en medios acuosos.

Muchas aminas son demasiado débiles para valorarlas como bases en agua y se titulan fácilmente en disolventes no acuosos, como el ácido acético anhidro, que intensifica su alcalinidad.

RECUADRO 16.3

Pesos equivalentes de ácidos y bases

El peso equivalente de una especie que participa en una reacción ácido-base es el peso que reacciona con un mol de protones o proporciona un mol de protones *en una reacción particular*. Por ejemplo, el peso equivalente del H_2SO_4 es la mitad de su peso de fórmula. El peso equivalente del Na_2CO_3 suele ser la mitad de su peso de fórmula, ya que en muchas aplicaciones su reacción es:

$$Na_2CO_3 + 2H_3O^+ \rightarrow 3H_2O + CO_2 + 2Na^+$$

Sin embargo, cuando se valora dicha sustancia con algunos indicadores, consume un solo protón:

$$Na_2CO_3 + H_3O^+ \rightarrow NaHCO_3 + Na^+$$

Aquí, el peso equivalente y el peso de fórmula del Na_2CO_3 son idénticos. Estas observaciones demuestran que el peso equivalente de un compuesto no puede definirse sin tener una reacción particular en mente (Apéndice 7).

Grupos éster

Los ésteres se determinan comúnmente por **saponificación** con una cantidad medida de patrón alcalino:

$$R_1COOR_2 + OH^- \rightarrow R_1COO^- + HOR_2$$

Después, el exceso de base se valora con un patrón ácido.

Los ésteres varían mucho en cuanto a su tasa de saponificación. Algunos requieren varias horas de calentamiento con una base para que se complete el proceso. Sólo unos pocos reaccionan con la rapidez suficiente para permitir su valoración directa con la base. Un procedimiento típico es calentar el éster a reflujo con un patrón de KOH 0.5 M durante 1-2 h. Después de dejarlo enfriar, el exceso de base se determina con un patrón ácido.

La **saponificación** es el proceso en el que se hidroliza un éster en una disolución alcalina para obtener un alcohol y una base conjugada, por ejemplo:

$$CH_3COCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3C(=O)O^- + CH_3OH$$

Grupos hidroxilo

Los grupos hidroxilo en compuestos orgánicos pueden determinarse por esterificación con diversos anhídridos o cloruros de ácidos carboxílicos, de los cuales los más usados como reactivos son el anhídrido acético y el anhídrido ftálico. La reacción con el primero de ellos es

$$(CH_3CO)_2O + ROH \rightarrow CH_3COOR + CH_3COOH$$

La acetilación se realiza generalmente mezclando la muestra con un volumen cuidadosamente medido de anhídrido acético en piridina. Después del calentamiento, se añade agua para hidrolizar el anhídrido que no reaccionó:

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$$

Posteriormente se valora el ácido acético con una disolución patrón alcohólico de sodio o hidróxido de potasio. Se utiliza un blanco durante el análisis para establecer la cantidad original de anhídrido.

Cuando hay aminas presentes, éstas se convierten cuantitativamente en amidas con el anhídrido acético; con frecuencia resulta posible corregir esta fuente de interferencias mediante una valoración directa de otra alícuota de la muestra con un patrón ácido.

Grupos carbonilo

Muchos aldehídos y cetonas pueden determinarse con una disolución de clorhidrato de hidroxilamina. La reacción, que produce una oxima, es la siguiente:

$$\begin{matrix} R_1 \\ \quad \diagdown \\ \quad\quad C{=}O \\ \quad \diagup \\ R_2 \end{matrix} + NH_2OH \cdot HCl \longrightarrow \begin{matrix} R_1 \\ \quad \diagdown \\ \quad\quad C{=}NOH \\ \quad \diagup \\ R_2 \end{matrix} + HCl + H_2O$$

donde R_2 podría ser un átomo de hidrógeno. El ácido clorhídrico liberado se valora con una base. También en este caso, las condiciones necesarias para la reacción cuantitativa son variables. Es habitual que basten 30 min para los aldehídos. Muchas cetonas precisan reflujo con el reactivo durante 1 h o más.

16B.4. Determinación de sales

El contenido total de sales de una disolución puede determinarse de manera sencilla y precisa mediante una valoración ácido-base. Se convierte la sal en una cantidad equivalente de un ácido o base al hacerla pasar por una columna que contenga una resina de intercambio de iones. (Esta aplicación se considera con más detalles en la Sección 33D).

Las disoluciones patrón de ácidos o bases también pueden prepararse con resinas de intercambio iónico. En este caso, una disolución que contiene una masa conocida de un compuesto puro, como el cloruro sódico, se hace pasar por la columna de la resina y se diluye a un volumen conocido. La sal libera una cantidad equivalente de ácido o base de la resina, lo que permite el cálculo directo de la molaridad del reactivo.

TAREAS EN LA RED

WWWWWWWWW

Use el navegador para conectarse con **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, elija Web Works. Localice la sección del Capítulo 16 y haga clic en el vínculo con el resumen ejecutivo del Lake Champlain Basin Agricultural Watersheds Project. En dicho informe, se resume un proyecto para mejorar la calidad del lago citado, en Vermont y Nueva York. Basándose en la lectura del informe, ¿cuál parece ser la causa primaria general de la eutroficación del lago Champlain? ¿Qué tipos de industrias son las fuentes de esa contaminación? ¿Qué medidas se han tomado para reducirla? Describa brevemente el diseño experimental para determinar si esas medidas han sido efectivas. Las determinaciones de nitrógeno Kjeldahl total (NKT) fueron una de las cantidades medidas en el estudio; mencione otras tres. Explique de qué manera las determinaciones NKT constituyen una medida de la contaminación del lago. Según esas medidas y los otros datos del informe, ¿han sido efectivas las medidas anticontaminación? ¿Cuáles son las recomendaciones finales del informe?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

*16.1. Los puntos de ebullición del HCl y CO_2 son casi iguales (−85 °C y −78 °C). Explique por qué es posible eliminar el CO_2 de una disolución acuosa mediante ebullición breve, sin eliminar esencialmente HCl, inclusive después de una ebullición de 1 h o más.

16.2. ¿Por qué se usa poco el HNO_3 para preparar disoluciones patrón de ácido?

*16.3. Describa cómo puede prepararse Na_2CO_3 con grado de patrón primario a partir de patrón primario de $NaHCO_3$.

16.4. ¿Por qué es práctica común llevar a ebullición la disolución cerca del punto de equivalencia en la estandarización de Na_2CO_3 con un ácido?

*16.5. Señale dos razones por las que se prefiere $KH(IO_3)_2$ al ácido benzoico como patrón primario para una disolución de NaOH 0.010 M.

16.6. Describa brevemente las circunstancias en la que la molaridad de una disolución de hidróxido sódico aparentemente no resulta afectada por la absorción de dióxido de carbono.

16.7. ¿Qué tipos de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno tendrían resultados bajos con el método Kjeldahl, a menos que se tomen precauciones especiales?

*16.8. Indique cómo prepararía 2.00 L de:
(a) KOH 0.15 M a partir del sólido.
(b) $Ba(OH)_2$ 0.015 M a partir del sólido.
(c) HCl 0.200 M a partir de un reactivo que tiene densidad de 1.0579 g/mL y es 11.50% HCl (p/p).

16.9. Señale cómo prepararía 500.0 ml de:
(a) H_2SO_4 0.250 M a partir de un reactivo que tiene densidad de 1.1539 g/mL y es 21.8% H_2SO_4 (p/p).
(b) NaOH 0.30 M a partir del sólido.
(c) Na_2CO_3 0.08000 M a partir del sólido puro.

*16.10. La estandarización de una disolución de hidróxido de potasio con ftalato ácido de potasio (KHP) genera los resultados siguientes:

masa de KHP, g	0.7987	0.8365	0.8104	0.8039
volumen de NaOH, mL	38.29	39.96	38.51	38.29

Calcule
(a) la molaridad media de la base.
(b) la desviación estándar y el coeficiente de variación de los datos.
(c) la amplitud de los datos.

16.11. La molaridad de una disolución de ácido perclórico se establece mediante valoración con un patrón primario de carbonato sódico (producto: CO_2) y se obtienen los datos siguientes:

masa de Na_2CO_3, g	0.2068	0.1997	0.2245	0.2137
volumen de $HClO_4$, mL	36.31	35.11	39.00	37.54

(a) Calcule la molaridad media del ácido.
(b) Calcule la desviación estándar y el coeficiente de variación de los datos.
(c) ¿Existe justificación estadística para omitir el resultado que se desvía?

*16.12. Si tras la estandarización de 1.000 L de NaOH 0.1500 M, la disolución no se protege del aire y absorbe 11.2 mmol de CO_2, indique cuál es su nueva molaridad cuando se estandarice con una disolución patrón de HCl empleando
(a) fenolftaleína.
(b) verde de bromocresol.

16.13. Una disolución de NaOH es 0.1019 M inmediatamente después de su estandarización. Se dejan expuestos al aire durante varios días exactamente 500.0 mL del reactivo y absorben 0.652 g de CO_2. Calcule el error de carbonato relativo en la determinación del ácido acético con esta disolución si las valoraciones se realizan con fenolftaleína.

*16.14. Calcule la concentración molar de una disolución de HCl diluida si
(a) una alícuota de 50.00 mL proporciona 0.6010 g de AgCl.
(b) la valoración de 25.00 mL de 0.4010 M $Ba(OH)_2$ requiere 19.92 mL del ácido.
(c) la valoración de 0.2694 g de patrón primario de Na_2CO_3 precisa 38.77 mL del ácido (productos: CO_2 y H_2O).

16.15. Calcule la molaridad de una disolución diluida de $Ba(OH)_2$ si
(a) 50.00 ml proporcionan 0.1684 g de $BaSO_4$.
(b) la valoración de 0.4815 g de patrón primario de ftalato ácido de potasio requieren 29.41 mL del base.
(c) la adición de 50.00 mL de base a 0.3614 g de ácido benzoico requieren en una valoración por retroceso 4.13 mL con 0.05317 M HCl.

16.16. Recomiende un intervalo de masas de muestra para el patrón primario indicado si se pretende usar 35-45 mL de valorante:
*(a) $HClO_4$ 0.150 M valorados con Na_2CO_3 (producto: CO_2).
(b) HCl 0.075 M valorados con $Na_2C_2O_4$:

$$Na_2C_2O_4 \rightarrow Na_2CO_3 + CO$$
$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$$

*(c) NaOH 0.20 M valorados con ácido benzoico.
(d) $Ba(OH)_2$ 0.030 M valorados con $KH(IO_3)_2$.
*(e) $HClO_4$ 0.040 M valorados con TRIS.

(f) H_2SO_4 0.080 M valorados con $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Reacción:

$$B_4O_7^{2-} + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

*16.17. Calcule la desviación estándar relativa en la molaridad calculada de HCl 0.0200 M si este ácido se estandariza con las masas derivadas en el Ejemplo 16.1 para: (a) TRIS; (b) en Na_2CO_3, y (c) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Suponga que la desviación estándar absoluta en la medida de la masa es de 0.0001 g y que esta medida limita la precisión de la molaridad calculada.

16.18. (a) Compare las masas de ftalato ácido de potasio (204.22 g/mol), yodato de hidrógeno y potasio (389.91 g/mol) y ácido benzoico (122.12 g/mol) necesarias para una estandarización de 30.00 mL de 0.0400 M NaOH.
(b) ¿Cuál sería la desviación estándar relativa en la molaridad de la base si la desviación estándar en la medida de la masa en el párrafo anterior es de 0.002 g y esta incertidumbre restringe la precisión del cálculo?

*16.19. Una muestra de 50.00 mL de vino blanco de mesa requiere 21.48 mL de NaOH 0.03776 M para lograr un punto final con fenolftaleína. Exprese la acidez del vino en gramos de ácido tartárico ($H_2C_4H_4O_6$, 150.09 g/mol) por 100 mL. (Suponga que se valoran ambos protones ácidos del compuesto.)

16.20. Una alícuota de 25.0 mL de vinagre se diluye a 250 mL en un matraz volumétrico. La valoración de alícuotas de 50.0 mL de la disolución diluida requiere una media de 34.88 mL de NaOH 0.09600 M. Exprese la acidez del vinagre como porcentaje (p/v) de ácido acético.

*16.21. La valoración de una muestra de 0.7439 g de $Na_2B_4O_7$ impuro requiere 31.64 mL de HCl 0.1081 M (vea la reacción en el Problema 16.16f). Exprese los resultados del análisis en porcentaje de:
(a) $Na_2B_4O_7$.
(b) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.
(c) B_2O_3.
(d) B.

16.22. Una muestra de 0.6334 g de óxido de mercurio(II) impuro se disuelve en un exceso promedio de yoduro de potasio. La reacción es:

$$HgO(s) + 4I^- + H_2O \rightarrow HgI_4^{2-} + 2OH^-$$

Calcule el porcentaje de HgO en la muestra si la valoración del hidróxido liberado requiere 42.59 mL de HCl 0.1178 M.

*16.23. El contenido de formaldehído de un preparado de plaguicida se determina al pesar 0.3124 g de la muestra líquida en un matraz que contiene 50.0 mL de NaOH 0.0996 M y 50 mL de peróxido de hidrógeno al 3%. Al calentar, ocurre la reacción siguiente:

$$OH^- + HCHO + H_2O_2 \rightarrow HCOO^- + 2H_2O$$

Después de enfriar, el exceso de base se valora con 23.3 mL de H_2SO_4 0.05250 M. Calcule el porcentaje de HCHO (30.026 g/mol) en la muestra.

16.24. El ácido benzoico extraído de 106.3 g de salsa ketchup requiere 14.76 mL de NaOH 0.0514 M en su valoración. Exprese los resultados de este análisis en porcentaje de benzoato sódico (144.10 g/mol).

*16.25. El ingrediente activo del Antabuse, un medicamento usado en el tratamiento del alcoholismo crónico, es el bisulfuro de tetraetiltiurano (disulfirano):

$$(C_2H_5)_2N\overset{\overset{S}{\|}}{C}SS\overset{\overset{S}{\|}}{C}N(C_2H_5)_2$$

(296.54 g/mol). El azufre en una muestra de 0.4329 g de un preparado de este medicamento se oxida a SO_2, que se absorbe en H_2O_2 para obtener H_2SO_4. El ácido se valora con 22.13 mL de base 0.03736 M. Calcule el porcentaje de ingrediente activo en el preparado.

16.26. Una muestra de 25.00 mL de una disolución de limpieza para el hogar se diluye a 250.0 mL en un matraz volumétrico. Una alícuota de 50.00 mL de esta disolución requiere 40.38 mL de HCl 0.2506 M para llegar al punto final con verde de bromocresol. Calcule el porcentaje (p/v) de NH_3 en la muestra. (Suponga que toda la alcalinidad resulta del amoniaco.)

*16.27. Una muestra de 0.1401 g de carbonato purificado se disuelve en 50.00 mL de HCl 0.1140 M y se lleva a ebullición para eliminar el CO_2. La valoración por retroceso del exceso de HCl requiere 24.21 mL de NaOH 0.09802 M. Identifique el carbonato.

16.28. Una disolución diluida de un ácido débil desconocido requiere 28.62 mL en su valoración con NaOH 0.1084 M para llegar al punto final con fenolftaleína. La disolución valorada se evapora hasta deshidratarla. Calcule el peso equivalente (véase la nota al margen en la página 446) del ácido si la sal de sodio pesa 0.2110 g.

16.29. Una muestra de 3.00 L de aire urbano se hace burbujear a través de una disolución que contiene 50.0 mL de $Ba(OH)_2$ 0.0116 M, lo cual hace que se precipite el CO_2 de la muestra en forma de $BaCO_3$. El exceso de base se valora por retroceso con 23.6 mL de HCl 0.0108 M hasta un punto final con fenolftaleína. ¿Cuál es la concentración de CO_2 en el aire, expresada en ppm (es decir, en mililitros de $CO_2/10^6$ mL de aire); use 1.98 g/L como densidad del CO_2.

16.30. Se hace burbujear aire a una velocidad de 30.0 L/min a través de 75 mL de 1% de H_2O_2 ($H_2O_2 + SO_2 \rightarrow$

H_2SO_4). Después de 10 minutos se valorará el H_2SO_4 con 11.1 mL de 0.00204 M NaOH. Calcule la concentración de SO_2 en ppm (es decir, mL $SO_2/10^6$ mL de aire) si la densidad del SO_2 es 0.00285 g/mL.

*16.31. La digestión de una muestra de 0.1417 g de un compuesto que contiene fósforo en una mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 da como resultado la formación de CO_2, H_2O y H_3PO_4. La adición de molibdato de amonio genera un sólido cuya composición es $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ (1876.3 g/mol). Este precipitado se filtra, lava y disuelve en 50.00 mL de NaOH 0.2000 M:

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3(s) + 26OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 14H_2O + 3NH_3(g)$$

Después de llevar la disolución a ebullición para retirar el NH_3, se valora el exceso de NaOH con 14.17 mL de HCl 0.1741 M hasta un punto final con fenolftaleína. Calcule el porcentaje de fósforo en la muestra.

*16.32. Una muestra de 0.8160 g que contiene dimetilftalato, $C_6H_4(COOCH_3)_2$ (194.19 g/mol) y especies no reactivas se calienta a reflujo con 50.00 mL de NaOH 0.1031 M para hidrolizar los grupos éster (proceso llamado *saponificación*):

$$C_6H_4(COOH_3)_2 + 2OH^- \rightarrow C_6H_4(COO)_2^{2-} + H_2O$$

Después de completar la reacción, el exceso de NaOH se valora por retroceso con 32.25 mL de HCl 0.1251 M. Calcule el porcentaje de dimetilftalato en la muestra.

*16.33. La neohetramina, $C_{16}H_{21}ON_4$ (285.37 g/mol), es un antihistamínico de uso común. Una muestra de 0.1532 g que contiene este compuesto se analiza con el método Kjeldahl. El amoniaco producido se recoge en H_3BO_3; el $H_2BO_3^-$ resultante se valora con 36.65 mL de HCl 0.01522 M. Calcule el porcentaje de neohetramina en la muestra.

16.34. El *Merck Index* indica que pueden administrarse 10 mg de guanidina, CH_5N_3, por cada kilogramo de peso corporal en el tratamiento de la miastenia grave. El nitrógeno de una muestra de cuatro tabletas con un peso total de 7.50 g se convierte en amonio por digestión Kjeldahl, ello seguido de destilación en 100.0 mL de 0.1750 M HCl. El análisis se completa al valorar el exceso de ácido con 11.37 mL de NaOH 0.1080 M. ¿Cuántas de estas tabletas constituyen una dosis apropiada para unos pacientes con un peso de: (a) 45 kg; (b) 67 kg, y (c) 125 kg?

*16.35. Una muestra de 0.992 g de atún enlatado se analiza por el método Kjeldahl; se requieren 22.66 mL de HCl 0.1224 M para valorar el amoniaco liberado. Calcule el porcentaje de nitrógeno en la muestra.

16.36. Calcule la masa en g de proteína en una lata de 180 g del atún del Problema 16.35.

*16.37. Una muestra de 0.5843 g de un preparado de un alimento vegetal se analiza en relación con su contenido de nitrógeno por el método Kjeldahl y el NH_3 liberado se recoge en 50.00 mL de HCl 0.1062 M. El exceso de ácido requiere en su valoración por retroceso 11.89 mL de NaOH 0.0925 M. Exprese los resultados de este análisis en porcentaje de:

*(a) N.
(b) urea, H_2NCONH_2.
*(c) $(NH_4)_2SO_4$.
(d) $(NH_4)_3PO_4$.

16.38. Una muestra de 0.9092 g de harina de trigo se analiza con el procedimiento Kjeldahl. El amoniaco formado se destila en 50.00 mL de HCl 0.05063 M; se requieren en la valoración por retroceso 7.46 mL de NaOH 0.04917 M. Calcule el porcentaje de proteína en la harina.

*16.39. Una muestra de 1.219 g que contiene $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 y sustancias no reactivas se diluye a 200 mL en un matraz volumétrico. Una alícuota de 50.00 mL se alcaliniza con una base fuerte y el NH_3 liberado se destila en 30.00 mL de HCl 0.08421 M. El exceso de HCl requiere 10.17 mL de NaOH 0.08802 M. Una alícuota de 25.00 mL de la muestra se torna alcalina al añadir la aleación de Devarda y el NO_3^- se reduce a NH_3. El NH_3 del NH_4^+ y NO_3^- se destila posteriormente en 30.00 mL del patrón ácido y se valora por retroceso con 14.16 mL de la base. Calcule los porcentajes de $(NH_4)_2SO_4$ y NH_4NO_3 en la muestra.

*16.40. Una muestra de 1.217 g de KOH comercial contaminado con K_2CO_3 se disuelve en agua y la disolución resultante se diluye a 500.0 mL. Una alícuota de 50.00 mL de esta disolución se trata con 40.00 mL de HCl 0.05304 M y se lleva a ebullición para eliminar el CO_2. El exceso de ácido consume 4.74 mL de NaOH 0.04983 M (indicador de fenolftaleína). Un exceso de $BaCl_2$ se añade a otra alícuota de 50.00 mL para precipitar el carbonato en la forma de $BaCO_3$. Posteriormente la disolución se valora con 28.56 mL del ácido hasta el punto final con fenolftaleína. Calcule los porcentajes de KOH, K_2CO_3 y H_2O en la muestra suponiendo que son los únicos compuestos presentes.

16.41. Una muestra de 0.5000 g que contiene $NaHCO_3$, Na_2CO_3 y H_2O se disuelve y diluye a 250.0 mL. Después, se lleva a ebullición una alícuota de 25.00 mL. Una alícuota de 25.00 mL se lleva posteriormente a ebullición con 50.00 mL de 0.01255 M HCl. Tras enfriar, el exceso de ácido en la disolución requiere 2.34 mL de NaOH 0.01063 M cuando se valora hasta un punto final con fenolftaleína. A continuación, se trata una segunda alícuota de 25.00 mL con un exceso de $BaCl_2$ y 25.00 mL de la base; de

ello resulta la precipitación de todo el carbonato y se requieren 7.63 mL del HCl para valorar el exceso de la base. Calcule la composición de la mezcla.

*16.42. Calcule el volumen de HCl 0.06122 M necesario para valorar:

(a) 10.00, 15.00, 25.00 y 40.00 mL de Na_3PO_4 0.05555 M hasta el punto final con timolftaleína.

(b) 10.00, 15.00, 20.00 y 25.00 mL de Na_3PO_4 0.05555 M hasta el punto final con verde de bromocresol.

(c) 20.00, 25.00, 30.00 y 40.00 mL de una disolución que es 0.02102 M en Na_3PO_4 y 0.01655 M en Na_2HPO_4 hasta el punto final con verde de bromocresol.

(d) 15.00, 20.00, 35.00 y 40.00 mL de una disolución que es 0.02102 M en Na_3PO_4 y 0.01655 M en NaOH hasta el punto final con timolftaleína.

16.43. Calcule el volumen de NaOH 0.07731 M necesario para valorar:

(a) 25.00 mL de una disolución que es 0.03000 M en HCl y 0.01000 M en H_3PO_4 hasta el punto final con verde de bromocresol.

(b) la disolución del párrafo anterior hasta el punto final con timolftaleína.

(c) 10.00, 20.00, 30.00 y 40.00 mL de NaH_2PO_4 0.06407 M hasta el punto final con timolftaleína.

(d) 20.00, 25.00 y 30.00 mL de una disolución que es 0.02000 M en H_3PO_4 y 0.03000 M en NaH_2PO_4 hasta el punto final con timolftaleína.

*16.44. Una serie de disoluciones que contienen NaOH, Na_2CO_3 y $NaHCO_3$, solos o en combinaciones compatibles, se valora con HCl 0.1202 M. La tabla siguiente muestra los volúmenes de ácido necesarios para valorar alícuotas de 25.00 mL de cada disolución hasta puntos finales con: (1) fenolftaleína, (2) verde de bromocresol. Use esta información para deducir la composición de las disoluciones. Además, calcule la concentración de cada soluto en miligramos por mililitro de disolución.

	(1)	(2)
(a)	22.42	22.44
(b)	15.67	42.13
(c)	29.64	36.42
(d)	16.12	32.23
(e)	0.00	33.333

16.45. Una serie de disoluciones que contienen NaOH, Na_3AsO_4 y Na_2HAsO_4, independientemente o en combinaciones compatibles, se valora con HCl 0.08601 M. La tabla siguiente muestra los volúmenes de ácido necesarios para valorar alícuotas de 25.00 mL de cada disolución hasta un punto final con: (1) fenolftaleína y (2) verde de bromocresol. Use esta información para deducir la composición de las disoluciones. Además, calcule la concentración de cada soluto en miligramos por mililitro de disolución.

	(1)	(2)
(a)	0.00	18.15
(b)	21.00	28.15
(c)	19.80	39.61
(d)	18.04	18.03
(e)	16.00	37.37

*16.46. Defina el peso equivalente de un ácido y una base.

16.47. Calcule el peso equivalente del ácido oxálico dihidrato ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 126.1 g/mol) cuando se valora hasta un punto final con verde de bromocresol y de fenolftaleína.

*16.48. Una muestra de 10.00 mL de vinagre (ácido acético, CH_3COOH) se vierte con pipeta en un matraz, se agregan dos gotas del indicador fenolftaleína y se valora el ácido con NaOH 0.1008 M.

(a) Si se requieren 45.62 mL de la base para la valoración, ¿cuál es la concentración molar del ácido acético en la muestra?

(b) Si la densidad de la disolución de ácido acético vertida es de 1.004 g/mL, ¿cuál es el porcentaje del ácido en la muestra?

16.49. **Problema de alto grado de dificultad**

(a) ¿Por qué los indicadores sólo se usan en forma de disoluciones diluidas?

(b) Suponga que se usa rojo de metilo al 0.1% (masa molar de 269 g/mol) como indicador en una valoración para determinar la capacidad de neutralización de ácidos en un lago de Ohio. Se agregan cinco gotas (0.25 mL) de disolución de rojo de metilo a una muestra de 100 mL de agua y se requieren 4.74 mL de ácido clorhídrico 0.01072 M para cambiar el indicador hasta el punto medio de su intervalo de transición. En el supuesto de que no hay error de indicador, ¿cuál es la capacidad de neutralización de ácidos del lago, expresada en miligramos de bicarbonato de calcio por litro de la muestra?

(c) Si el indicador está inicialmente en su forma ácida, ¿cuál es el error de indicador expresado como porcentaje de la capacidad de neutralización de ácido?

(d) ¿Cuál es el valor correcto de la determinación de la capacidad de neutralización de ácido?

(e) Enumere cuatro especies, sin incluir al carbonato o bicarbonato, que contribuyan a la capacidad de neutralización de ácidos.

(f) Se supone que normalmente las especies que no son carbonatos o bicarbonatos no contribuyen de manera apreciable a la capacidad de neutralización de ácidos. Mencione circunstancias en los cuales tal supuesto no sería válido.
(g) Las partículas pueden contribuir de manera significativa a la capacidad de neutralización de ácidos. Explique cómo afrontaría este problema.
(h) Explique cómo determinaría por separado la contribución a la capacidad de neutralización de ácidos de las partículas y de las especies solubles.

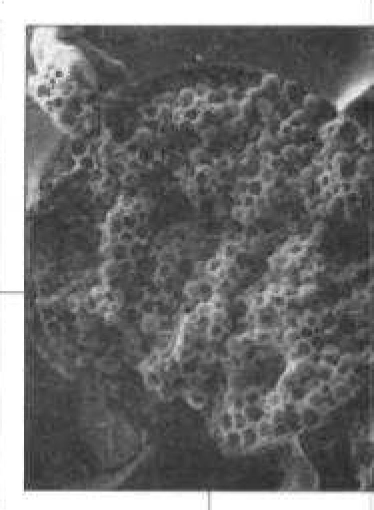
CAPÍTULO 17

Reacciones y valoraciones de formación de complejos

Las reacciones de formación de complejos son importantes en muchas áreas científicas y de la vida cotidiana, como puede ser la fotografía en blanco y negro. A la derecha se muestran microfotografías de una columna cromatográfica capilar con ampliaciones de ×1300 (arriba) y ×4900 (abajo). La película fotográfica en blanco y negro consiste en una emulsión de AgBr finamente dividido, que recubre una tira de polímero. Su exposición a la luz del microscopio electrónico provoca la reducción de algunos iones Ag^+ a átomos de Ag y la correspondiente oxidación de iones Br^- a átomos de bromo. Estos átomos permanecen en el retículo cristalino del AgBr como defectos invisibles, la llamada imagen latente. El revelado provoca la reducción de muchos más iones Ag^+ en los gránulos de AgBr que contienen átomos de Ag de la imagen latente original. Esto produce una imagen negativa visible, en la que las regiones oscuras de átomos de Ag representan áreas donde se ha expuesto la película a la luz. La etapa de fijación elimina el AgBr no expuesto mediante la formación de un complejo muy estable, el tiosulfato de plata $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. La plata metálica negra permanece en el negativo:

$$AgBr(s) + 2S_2O_3^{2-}(ac) \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(ac) + Br^-(ac)$$

Después de haber fijado el negativo, la imagen positiva se consigue proyectando luz a través del negativo en un papel fotográfico. (© American Chemical Society. Por cortesía de M. N. Zare, Stanford University, Chemistry Department.)





Las reacciones de formación de complejos se emplean mucho en química analítica. Una de las primeras aplicaciones de estas reacciones fue la valoración de cationes, tema principal de este capítulo. Además, muchos complejos son coloreados o absorben radiación ultravioleta: la formación de estos complejos es a menudo la base de determinaciones espectrofotométricas (Capítulo 26). Algunos complejos son muy poco solubles y se pueden emplear en análisis gravimétrico (Capítulo 12) o en valoraciones por precipitación (Capítulo 13). Los complejos también se usan mucho para extraer cationes de un disolvente a otro y para disolver precipitados insolubles. Los reactivos más útiles para la formación de complejos son compuestos orgánicos que contienen varios grupos dadores de electrones y forman enlaces covalentes múltiples con iones metálicos. También se usan agentes complejantes inorgánicos para controlar la solubilidad y formar especies coloreadas o precipitados.

17A FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Muchos iones metálicos reaccionan con dadores de pares de electrones para formar compuestos de coordinación o complejos. La especie dadora, o **ligando**, debe tener por lo menos un par de electrones sin compartir disponible para la formación del en-

lace. El agua, amoniaco y los iones haluro son ligandos inorgánicos comunes. De hecho, muchos iones metálicos en disolución acuosa existen en realidad como complejos hidratados. Por ejemplo, el cobre(II) en disolución acuosa forma fácilmente complejos con las moléculas de agua como el $Cu(H_2O)_4^{2+}$. Habitualmente se simplifican estos complejos en las ecuaciones químicas al escribir el ion metálico como si el Cu^{2+} no formara parte de un complejo. Sin embargo, recuerde que en realidad estos iones son complejos hidratados en disolución acuosa.

Un ligando es un ion o molécula que forma un enlace covalente con un catión o un átomo metálico neutro al donar un par de electrones que después ambos comparten.

El número de enlaces covalentes que tiende a formar un ion con los dadores de electrones es su número de coordinación. Los valores típicos de los números de coordinación son 2, 4 o 6. Las especies que se forman como resultado de la coordinación pueden ser positivas, neutras o negativas. Por ejemplo, el cobre(II), con un número de coordinación 4, forma un complejo catiónico con el amoniaco, $Cu(NH_3)_4^{2+}$; un complejo neutro con la glicina, $Cu(NH_2CH_2COO)_2$, y un complejo aniónico con el ion cloruro, $CuCl_4^{2-}$.

▶ **Quelato** se deriva de la palabra griega que significa garra. A continuación se muestra la reacción de formación del complejo cobre/glicina.

$Cu^{2+} + 2H-C(NH_2)(H)-C(=O)-OH \longrightarrow$

Glicina

Complejo Cu/glicina $+ 2H^+$

Las valoraciones basadas en la formación de complejos, también llamadas en ocasiones **métodos complexométricos**, han sido empleadas durante más de un siglo. Su aplicación analítica experimentó un crecimiento verdaderamente notable en la década de los 40, basado en una clase particular de compuestos de coordinación denominados **quelatos**. Un quelato se produce cuando un ion metálico se coordina con dos o más grupos dadores de un mismo ligando para formar un anillo heterocíclico de cinco o seis eslabones. Un ejemplo es el complejo de cobre con glicina mencionado en el párrafo anterior. En este caso, el cobre forma enlaces con el oxígeno del grupo carboxilo y con el nitrógeno del grupo amino (véase la nota al margen).

Dentado (latín) significa que tiene prolongaciones en forma de diente.

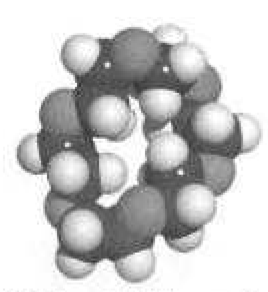
Un ligando que tiene un solo grupo dador, como el amoniaco, se denomina **monodentado**, mientras que un ligando como la glicina, que tiene dos grupos disponibles para formar enlace covalente, se denomina **bidentado**. También existen agentes quelantes tridentados, tetradentatos, pentadentados y hexadentados.



Éteres corona y criptandos

▶ La selectividad de un ligando por un ion metálico sobre otro se relaciona con la estabilidad de los complejos formados. Cuanto mayor sea la constante de formación del complejo metal-ligando, mayor es la selectividad del ligando por el metal en relación con complejos similares formados con otros metales.

Otro tipo importante de complejos son los que se forman entre iones metálicos y compuestos orgánicos cíclicos, conocidos como **macrociclos**. Estas moléculas contienen nueve o más átomos en el ciclo e incluyen por lo menos tres heteroátomos, habitualmente oxígeno, nitrógeno o azufre. Los éteres corona, como el 18-corona-6 y dibenzo-18-corona-6, son ejemplos de macrociclos orgánicos. Algunos compuestos macrocíclicos forman cavidades tridimensionales que pueden acomodar iones metálicos del tamaño apropiado. Ejemplos de ello son los ligandos conocidos como **criptandos**. La selectividad se debe en gran parte al tamaño y la forma del ciclo o cavidad en relación con la del metal, aunque también la naturaleza de los heteroátomos y sus densidades electrónicas, la compatibilidad de los átomos dadores con el metal y algunos otros factores desempeñan papeles importantes.



Modelo molecular del compuesto 18-corona-6. Este éter corona puede formar fuertes complejos con iones metálicos alcalinos. Las constantes de formación de los complejos con el Na^+, K^+ y Rb^+ son del orden de 10^5 a 10^6.

17A.1. Equilibrios de formación de complejos

En las reacciones de formación de complejos, un ion metálico M reacciona con un ligando L para formar el complejo ML, como se muestra en la Ecuación 17.1:

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad (17.1)$$

dónde, para generalizar, se han omitido las cargas de los iones. Las reacciones de formación de complejos ocurren por etapas; habitualmente, la reacción de la Ecuación 17.1 va seguida de más reacciones:

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \quad (17.2)$$

$$ML_2 + L \rightleftharpoons ML_3 \quad (17.3)$$

$$\vdots \qquad \qquad \vdots$$

$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n \quad (17.4)$$

Los ligandos monodentados se agregan invariablemente en una serie de etapas, como se muestra aquí. En el caso de los multidentados, el número de coordinación máximo del catión se puede satisfacer con un solo ligando o con varios ligandos agregados. Por ejemplo, el cobre(II), con un número de coordinación máximo de 4, puede formar complejos con el amoniaco cuyas fórmulas son $Cu(NH_3)^{2+}$, $Cu(NH_3)_2^{2+}$, $Cu(NH_3)_3^{2+}$, y $Cu(NH_3)_4^{2+}$. En el caso de la glicina (gli), ligando bidentado, los únicos complejos que se forman son $Cu(gli)^{2+}$ y $Cu(gli)_2^{2+}$.

Las constantes de equilibrio de las reacciones de formación de complejos se escriben generalmente como constantes de formación, como se vio en el Capítulo 9. Así, cada una de las Reacciones 17.1 a 17.4 tiene una constante de formación sucesiva, K_1 a K_4. Por ejemplo, $K_1 = [ML]/[M][L]$, $K_2 = [ML_2]/[ML][L]$, y así sucesivamente. También se pueden escribir los equilibrios como la suma de cada una de las etapas individuales. Éstos tienen constantes de formación globales, que se designan con el símbolo β_n. Así,

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} = K_1 \quad (17.5)$$

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \qquad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1K_2 \quad (17.6)$$

$$M + 3L \rightleftharpoons ML_3 \qquad \beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} = K_1K_2K_3 \quad (17.7)$$

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n \qquad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1K_2 \cdots K_n \quad (17.8)$$

Salvo en el primer paso, las constantes de formación globales son productos de las constantes de formación sucesivas de cada una de las etapas que llevan al producto.

Para una especie determinada como ML_n, se puede calcular un valor alfa, que es la fracción de la concentración total del metal que existe en esa forma. Así, α_M es la fracción del metal total presente en equilibrio como metal libre, α_{ML} es la fracción presente como ML, y así sucesivamente. Como se deriva en el Recuadro 17.1, los valores alfa vienen dados por

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \quad (17.9)$$

$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \quad (17.10)$$

$$\alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \quad (17.11)$$

$$\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \quad (17.12)$$

Advierta que estas expresiones son análogas a las expresiones α descritas para ácidos y bases polifuncionales, salvo que en este caso se escriben en términos de equilibrios de formación, mientras que para ácidos y bases se escriben en términos de los equilibrios de disociación. Además, la variable maestra es la concentración del ligando [L], no la del ion hidronio. Los denominadores son los mismos para cada valor α. Las gráficas de los valores α frente a p[L] se denominan **diagramas de distribución**.

Resumen de hoja de cálculo En el primer ejercicio del Capítulo 9 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se calculan los valores α de los complejos Cu(II)/NH_3 y se usan para elaborar diagramas de distribución. También se determinan los valores α del sistema Cd(II)/Cl^-.

Simulación en el CD-ROM: Curvas de valoración y gráficas alfa para valoraciones de formación de complejos metálicos.

RECUADRO 17.1

Cálculo de los valores alfa para complejos metálicos

Los valores alfa de complejos metal-ligando se derivan de la misma forma que se hizo para los ácidos polifuncionales en la sección 15H. Las alfas se definen como

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M} \qquad \alpha_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{c_M}$$

$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{c_M} \qquad \alpha_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{c_M}$$

La concentración total del metal c_M se escribe

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n]$$

A partir de las constantes de formación globales (Ecuaciones 17.5 a 17.8), las concentraciones de los complejos se pueden expresar en términos de las concentraciones de metal libre [M], para obtener

$$c_M = [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n$$
$$= [M]\{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n\}$$

Ahora, α_M se calcula como

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M} = \frac{[M]}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n}$$
$$= \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n}$$

Advierta que la última forma es la Ecuación 17.9. Se puede determinar α_{ML} a partir de

$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{c_M} = \frac{\beta_1[M][L]}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n}$$

$$= \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n}$$

Esta última forma es idéntica a la Ecuación 17.10. Los otros valores alfa de las Ecuaciones 17.11 y 17.12 se determinan de manera similar.

17A.2. Formación de especies insolubles

En los casos analizados en la sección anterior, los complejos formados son solubles en disolución. Sin embargo, es posible que la adición de ligandos a un ion metálico dé como resultado especies insolubles, como el conocido precipitado de níquel-dimetilglioxima. En muchos casos, los complejos intermedios no cargados del esquema de formación por etapas pueden ser poco solubles, mientras que la adición de más moléculas de ligando puede dar lugar a especies solubles. Por ejemplo, al añadir Cl^- a Ag^+ se forma el precipitado insoluble AgCl. La adición de un exceso considerable de Cl^- da lugar a las especies solubles $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$, y $AgCl_4^{3-}$.

A diferencia de los equilibrios de complejos, que en la mayoría de los casos se tratan como reacciones de formación, los equilibrios de solubilidad se tratan normalmente como reacciones de disociación, como se analiza en el Capítulo 9. En general, para una sal poco soluble M_xA_y en una disolución saturada, se puede escribir

$$M_xA_y(s) \rightleftharpoons xM^{y+}(ac) + yA^{x-}(ac) \qquad K_{ps} = [M^{y+}]^x[A^{x-}]^y \qquad (17.13)$$

donde K_{ps} es el producto de solubilidad. Así, para el BiI_3, el producto de solubilidad se escribe como $K_{ps} = [Bi^{3+}][I^-]^3$.

17A.3. Ligandos que pueden protonarse

Los equilibrios de formación de complejos se pueden complicar con reacciones secundarias en las que participe el metal o el ligando. Estas reacciones colaterales hacen posible ejercer un cierto control adicional sobre los complejos formados. Los metales pueden formar complejos con distintos ligandos al de interés. Si estos complejos son fuertes, se puede impedir de manera efectiva la formación del complejo con el ligando de interés. Asimismo, es posible que los ligandos experimenten reacciones secundarias. Una de las más comunes es la de un ligando que pueda protonarse; es decir, un ligando que sea un ácido débil.

Formación de complejos con ligandos protonables

Considere la formación de complejos solubles entre el metal M y el ligando L. Suponga que este último es la base conjugada de un ácido poliprótico y forma HL, H_2L,... H_nL, donde para generalizar se omiten nuevamente las cargas. Añadir ácido a una disolución que contenga M y L reduce la concentración de L libre disponible para formar complejos con M y, por tanto, la efectividad de L como agente com-

plejante (principio de Le Châtelier). Por ejemplo, los iones férricos (Fe^{3+}) forman complejos con el oxalato ($C_2O_4^{2-}$, abreviadamente Ox^{2-}), con fórmulas $(FeOx)^+$, $(FeOx_2)^-$ y $(FeOx_3)^{3-}$. El oxalato se puede protonar para formar HOx^- y H_2Ox. En disoluciones básicas, donde gran parte del oxalato está presente como Ox^{2-} antes de formar el complejo con Fe^{3+}, los complejos hierro/oxalato son muy estables. Sin embargo, la adición de ácido da lugar a la protonación del ion oxalato, lo que a su vez causa la disociación de los complejos férricos.

Para un ácido diprótico como el oxálico, la fracción del total de especies que contienen oxalato en cualquier forma dada (Ox^{2-}, HOx^- y H_2Ox) viene determinada por un valor alfa (recuerde la Sección 15H). Puesto que

$$c_T = [H_2Ox] + [HOx^-] + [Ox^{2-}] \tag{17.14}$$

los valores α_2, α_1 y α_0 se pueden escribir como

$$\alpha_0 = \frac{[H_2Ox]}{c_T} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{17.15}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HOx^-]}{c_T} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{17.16}$$

$$\alpha_2 = \frac{[Ox^{2-}]}{c_T} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{17.17}$$

Puesto que se está interesado en la concentración de oxalato libre, se atiende al valor más alto de α, en este caso α_2. A partir de la Ecuación 17.17, se puede escribir

$$[Ox^{2-}] = c_T\alpha_2 \tag{17.18}$$

Observe que a medida que la disolución se vuelve más ácida, predominan los dos primeros términos del denominador de la Ecuación 17.17, y disminuyen α_2 y la concentración de oxalato libre. Cuando la disolución es muy alcalina, α_2 se acerca a la unidad y $[Ox^{2-}] \approx c_T$, lo que indica que casi todo el oxalato está en la forma Ox^{2-} en disolución básica.

Constantes de formación condicionales

Para tener en cuenta el efecto del pH en la concentración de ligando libre en una reacción de formación de un complejo, resulta útil introducir una constante de **formación condicional** o **efectiva**. Estas constantes son constantes de equilibrio que dependen del pH y se aplican a un único valor de pH. Por ejemplo, en el caso de la reacción de Fe^{3+} con oxalato, la constante de formación K_1 del primer complejo se puede escribir como:

$$K_1 = \frac{[FeOx^+]}{[Fe^{3+}][Ox^{2-}]} = \frac{[FeOx^+]}{[Fe^{3+}]\alpha_2 c_T} \tag{17.19}$$

A un determinado valor de pH, α_2 es constante y se puede combinar con K_1 para obtener una nueva constante condicional, K_1':

$$K_1' = \alpha_2 K_1 = \frac{[FeOx^+]}{[Fe^{3+}]c_T} \tag{17.20}$$

El empleo de constantes condicionales simplifica mucho los cálculos, ya que la mayoría de las veces se conoce c_T o se calcula con facilidad, siendo más difícil calcular

la concentración de ligando libre. Las constantes de formación globales (valores β) de los complejos superiores, $(FeOx_2)^-$ y $(FeOx_3)^{3-}$, también se pueden escribir como constantes condicionales.

> **Resumen de hoja de cálculo** Los ligandos protonables se tratan en el Capítulo 9 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*. Se calculan los valores alfa y las constantes de formación condicionales.

17B VALORACIONES CON AGENTES COMPLEJANTES INORGÁNICOS

Las reacciones de formación de complejos se utilizan mucho en química analítica, pero su aplicación clásica es la **valoración complexométrica**. En ella, un ion metálico reacciona con un ligando apropiado para formar un complejo, y el punto de equivalencia se determina mediante un indicador o un método instrumental adecuado. La formación de complejos inorgánicos solubles no se usa mucho en valoraciones, como se analiza más adelante, pero la formación de precipitados, en particular con nitrato de plata como valorante, es la base de muchas determinaciones importantes (véase la Sección 13F).

◄ Los ligandos tetradentados o hexadentados son más satisfactorios como valorantes que los ligandos con un menor número de grupos dadores, ya que sus reacciones con los cationes son más completas y tienden a formar complejos 1:1.

El progreso de una valoración complexométrica se ilustra generalmente con una curva de valoración que, habitualmente, es una gráfica de pM = − log [M] en función del volumen de valorante añadido. En la mayoría de las valoraciones complexométricas, el ligando es el valorante y el ion metálico el analito, aunque a veces ocurre lo contrario. En muchas valoraciones por precipitación, como las estudiadas en la Sección 13F, se usa el ion metálico como valorante. La mayor parte de los ligandos inorgánicos sencillos son monodentados, lo cual puede conllevar una baja estabilidad del complejo y unos puntos finales de valoración indistinguibles. Como valorantes, los ligandos multidentados, en particular los de cuatro o seis grupos dadores, tienen dos ventajas sobre los monodentados. Primera, su reacción con los cationes es más completa y, por consiguiente, proporcionan puntos finales más nítidos. Segunda, reaccionan con los iones metálicos en una sola etapa, mientras que la for-

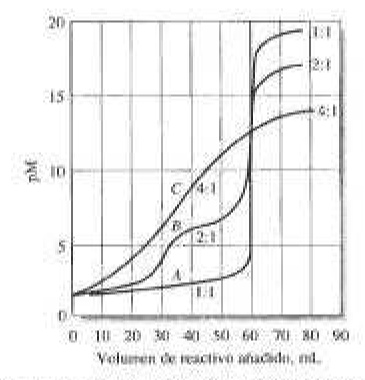


Figura 17.1. Curvas de valoración complexométricas. Valoración de 60.0 mL de una disolución que es 0.020 M en el metal M con (A) una disolución 0.020 M del ligando tetradentado D para obtener MD como producto; (B) una disolución 0.040 M del ligando bidentado B para obtener MB_2, y (C) una disolución 0.080 M del ligando monodentado A para obtener MA_4. La constante de formación global de cada producto es 10^{20}.

TABLA 17.1
Valoraciones de formación de complejos inorgánicos típicas

Valorante	Analito	Comentarios
$Hg(NO_3)_2$	Br^-, Cl^-, SCN^-, CN^-, tiourea	Los productos son complejos de Hg(II) neutros; se usan diversos indicadores
$AgNO_3$	CN^-	El producto es $Ag(CN)_2^-$; el indicador es I^-; se valora hasta la primera turbidez de AgI
$NiSO_4$	CN^-	El producto es $Ni(CN)_4^{2-}$; el indicador es I^-; se valora hasta la primera turbidez de AgI
KCN	Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}	Los productos son $Cu(CN)_4^{2-}$, $Hg(CN)_2$ y $Ni(CN)_4^{2-}$; se usan diversos indicadores

mación de complejos con ligandos monodentados implica habitualmente dos o más especies intermedias (recuerde las Ecuaciones 17.1 a 17.4).

La ventaja de una reacción en un sola etapa se ilustra con las curvas de valoración de la Figura 17.1. Todas las valoraciones implican una reacción con constante de equilibrio global 10^{20}. La curva *A* se obtiene para una reacción en la que un ion metálico M con un número de coordinación 4 reacciona con un ligando tetradentado D para formar el complejo MD. (De nuevo se omiten las cargas de los dos reactivos para simplificar). La curva *B* es la reacción de M con un ligando bidentado hipotético B para obtener MB_2 en dos etapas. La constante de formación de la primera etapa es 10^{12} y la de la segunda 10^8. La curva *C* es la de un ligando monodentado A que forma MA_4 en cuatro etapas con constantes de formación sucesivas 10^8, 10^6, 10^4 y 10^2. Estas curvas demuestran que se obtiene un punto final mucho más nítido con una reacción que ocurre en una sola etapa. Por ello habitualmente se prefieren ligandos multidentados en las valoraciones complexométricas.

La valoración complexométrica más usada empleando un ligando monodentado es la de cianuro con nitrato de plata, método desarrollado por Liebig en la década de 1850. Como se analiza en el Recuadro 17.2, este método implica la formación de $Ag(CN)_2^-$ soluble. En la Tabla 17.1 se enumeran otros agentes complejantes inorgánicos de uso común y sus aplicaciones.


Resumen de hoja de cálculo La valoración complexométrica de Cd(II) con Cl^- se considera en el Capítulo 9 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*. Se usa el enfoque de ecuación maestra.

RECUADRO 17.2

Determinación del cianuro de hidrógeno en corrientes de plantas de acrilonitrilo

El acrilonitrilo, $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$, es un compuesto químico de suma importancia en la producción de poliacrilonitrilo. Este termoplástico se obtiene en forma de finos hilos con los que se tejen telas sintéticas, como Orlon, Acrilan y Creslan. El cianuro de hidrógeno es una impureza en las corrientes de la planta que llevan acrilonitrilo acuoso. El cianuro se determina habitualmente mediante valoración con $AgNO_3$. La reacción de valoración es:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^-$$

Para determinar el punto final de la valoración, la muestra acuosa se mezcla con una disolución alcalina de yoduro de potasio antes de la valoración. Antes del pun-

to de equivalencia, el cianuro está en exceso y todo el Ag^+ está complejado. Cuando reacciona todo el cianuro, el primer exceso de Ag^+ causa una turbidez permanente en la disolución debido a la formación del precipitado AgI, según la siguiente reacción:

$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI(s)$$

17C AGENTES COMPLEJANTES ORGÁNICOS

Hay muchos agentes complejantes orgánicos que se han vuelto importantes en química analítica como resultado de su inherente sensibilidad y su potencial selectividad al reaccionar con iones metálicos. Estos reactivos son particularmente útiles en la precipitación de metales, en la formación de enlaces con metales para evitar interferencias, en la extracción de metales de un disolvente a otro y en la formación de complejos que absorben luz para determinaciones espectrofotométricas. Los reactivos orgánicos más útiles forman complejos quelato con iones metálicos.

Hay numerosos reactivos orgánicos que se usan para convertir iones metálicos en formas que puedan extraerse fácilmente del agua en una fase orgánica inmiscible. Las extracciones se usan mucho para separar metales de interés de posibles iones interferentes y para lograr un efecto de concentración mediante extracción en una fase de menor volumen. Las extracciones son aplicables a cantidades de metal mucho menores que las precipitaciones, y evitan problemas asociados con la coprecipitación. Las separaciones mediante extracción se consideran en la Sección 30C.

En la Tabla 17.2 se muestran varios de los agentes complejantes orgánicos más utilizados en extracciones. Algunos de estos reactivos forman normalmente especies insolubles con iones metálicos en disolución acuosa. Sin embargo, en aplicaciones de extracción, la solubilidad del quelato metálico en la fase orgánica impide la precipitación del complejo en la fase acuosa. En muchos casos, el pH de esta última se usa para tener un cierto control sobre el proceso de extracción, ya que, como se muestra en la Ecuación 17.21, muchas extracciones dependen del pH.

$$n\text{HX}(org) + \text{M}^{n+}(ac) \rightleftharpoons \text{MX}_n(org) + n\text{H}^+(ac) \qquad (17.21)$$

TABLA 17.2

Reactivos orgánicos para la extracción de metales

Reactivo	Iones metálicos extraídos	Disolventes
8-Hidroxiquinolina	Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, muchos otros	Agua → Cloroformo ($CHCl_3$)
Difeniltiocarbazona (ditizona)	Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, muchos otros	Agua → $CHCl_3$ o CCl_4
Acetilacetona	Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, U(VI), muchos otros	Agua → $CHCl_3$, CCl_4 o C_6H_6
Ditiocarbamato de pirrolidina de amonio	Metales de transición	Agua → Metil isobutil cetona
Tenoiltrifluoroacetona	Ca^{2+}, Sr^{2+}, La^{3+}, Pr^{3+}, otras tierras raras	Agua → Benceno
Dibenzo-18-corona-6	Metales alcalinos y algunas tierras alcalinas	Agua → Benceno

Otra aplicación importante de los agentes complejantes orgánicos es la formación de complejos estables con un metal para evitar que interfiera en una determinación. Estos **agentes complejantes** se llaman agentes enmascarantes y se estudian en la Sección 17D.8. Los agentes complejantes orgánicos también se utilizan mucho en determinaciones espectrofotométricas de iones metálicos (Capítulo 26). Aquí, el complejo metal-ligando es coloreado o absorbe radiación ultravioleta. Los agentes complejantes orgánicos son también comúnmente empleados en determinaciones electroquímicas y en espectrometría de fluorescencia molecular.

17D VALORACIONES CON ÁCIDOS AMINOCARBOXÍLICOS

Las aminas terciarias que también contienen grupos carboxílicos forman quelatos muy estables con muchos iones metálicos[1]. En 1945, Gerold Schwarzenbach fue el primero en reconocer su potencial como reactivos analíticos. Desde este original trabajo, investigadores de todo el mundo han descrito aplicaciones de estos compuestos para la determinación volumétrica de muchos de los metales de la tabla periódica.

17D.1. Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)

▶ El EDTA es un ligando **hexadentado** que se cuenta entre los reactivos más importantes y más usados en valoraciones.

El ácido etilendiaminotetraacético, llamado también ácido (etilendinitrilo)tetraacético, que se abrevia generalmente como EDTA, es el valorante complexométrico más utilizado. El EDTA tiene la fórmula estructural

$$(HOOC-H_2C)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$$

La molécula de EDTA contiene seis posibles sitios de enlace con un ion metálico: los cuatro grupos carboxilo y los dos grupos amino, cada uno de estos últimos con un par de electrones no compartidos. Así, el EDTA es un ligando hexadentado.

Propiedades ácidas del EDTA

Las constantes de disociación de los grupos ácidos del EDTA son $K_1 = 1.02 \times 10^{-2}$, $K_2 = 2.14 \times 10^{-3}$, $K_3 = 6.92 \times 10^{-7}$ y $K_4 = 5.50 \times 10^{-11}$. Es interesante resaltar que las dos primeras constantes tienen el mismo orden de magnitud, lo cual hace pensar que los dos protones se disocian de extremos opuestos de la molécula. Como consecuencia de su separación física, la carga negativa que genera la primera disociación no afecta en gran medida la separación del segundo protón. Sin embargo, no se puede decir lo mismo respecto de la disociación de los otros dos protones, mucho más cercanos a los iones carboxilato de carga negativa que se crean con las disociaciones iniciales.

Las múltiples especies del EDTA se abrevian habitualmente como H_4Y, H_3Y^-, H_2Y^{2-}, HY^{3-} y Y^{4-}. La Figura 17.2 ilustra la variación de las cantidades relativas de estas cinco especies en función del pH. Advierta que la especie H_2Y^{2-} predomina en medios moderadamente ácidos (pH 3 a 6).

[1] Véanse, por ejemplo, R. Pribil, *Applied Complexometry*, Nueva York: Pergamon, 1982; A. Ringbom y E. Wanninen, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2.ª ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving (eds.), Parte I, Vol. 2, Capítulo 11. Nueva York: Wiley, 1979.

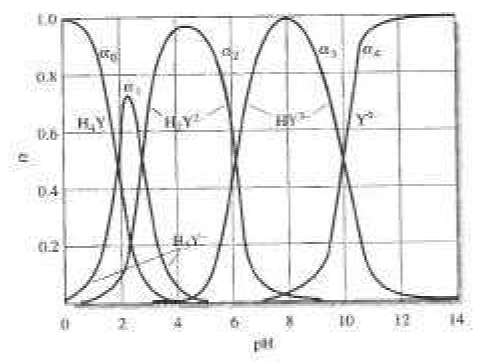


Figura 17.2. Composición de las disoluciones de EDTA en función del pH. Observe que la forma totalmente protonada, H_4Y, sólo es un componente importante en disoluciones muy ácidas (pH < 3). En el intervalo de pH 3 a 10, predominan las especies H_2Y^{2-} y HY^{3-}. La forma totalmente desprotonada, Y^{4-}, es un componente significativo sólo en disoluciones muy alcalinas (pH > 10).

Reactivos para valoraciones con EDTA

El ácido libre H_4Y y la sal sódica dihidratada, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, están disponibles comercialmente con calidad de reactivo. El primero puede servir como patrón primario tras desecarlo durante varias horas a 130-145 °C. Posteriormente, se disuelve en la cantidad mínima de base requerida para la disolución completa.

◄ Las disoluciones estándar de EDTA se preparan habitualmente disolviendo cantidades pesadas de $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ y diluyendo hasta la marca en un matraz volumétrico.

En condiciones atmosféricas normales, el dihidrato $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ contiene un 0.3% de humedad en exceso sobre la cantidad estequiométrica. Salvo en los trabajos que requieran gran precisión, este exceso es suficientemente reproducible para permitir el uso de un peso corregido de la sal en la preparación directa de una disolución patrón. En caso necesario, el dihidrato puro se puede preparar desecando a 80 °C durante varios días en una atmósfera con una humedad relativa del 50%.

Se han investigado también varios compuestos que están relacionados químicamente con el EDTA, pero no parecen ofrecer ventajas significativas. Por tanto, este capítulo se limita al estudio de las propiedades y aplicaciones del EDTA.

◄ El ácido nitrilotriacético (NTA) es el segundo ácido aminopolicarboxílico más comúnmente utilizado en valoraciones. Es un agente quelatante tetradentado y tiene la estructura

```
                     H2
COOH—CH2            C—COOH
          \        /
             N
              \
               CH2—COOH
```

Fórmula estructural del NTA.

RECUADRO 17.3

Especies presentes en una disolución de EDTA

El EDTA disuelto en agua tiene el comportamiento de un aminoácido, como la glicina (Recuadros 14.4 y 15.2). Sin embargo, se forma un doble zwitterión, con la estructura que se muestra en la Figura 17R.1a. Advierta que la carga neta en esta especie es 0 y que contiene cuatro protones disociables, dos de ellos relacionados con los dos grupos carboxilo, y los otros dos, con los dos grupos amino. Para simplificar, por lo general se formula el doble zwitterión como H_4Y, donde Y^{4-} es la forma totalmente desprotonada de la Figura 17R.1e. La primera y segunda etapa del proceso de disociación implican la pérdida sucesiva de protones de los dos grupos carboxílicos, y la tercera y cuarta etapa implican la disociación de los grupos amino protonados. Las fórmulas estructurales de H_3Y^-, H_2Y^{2-} y HY^{3-}, se muestran en la Figura 17R.1b, c y d.

(continúa)

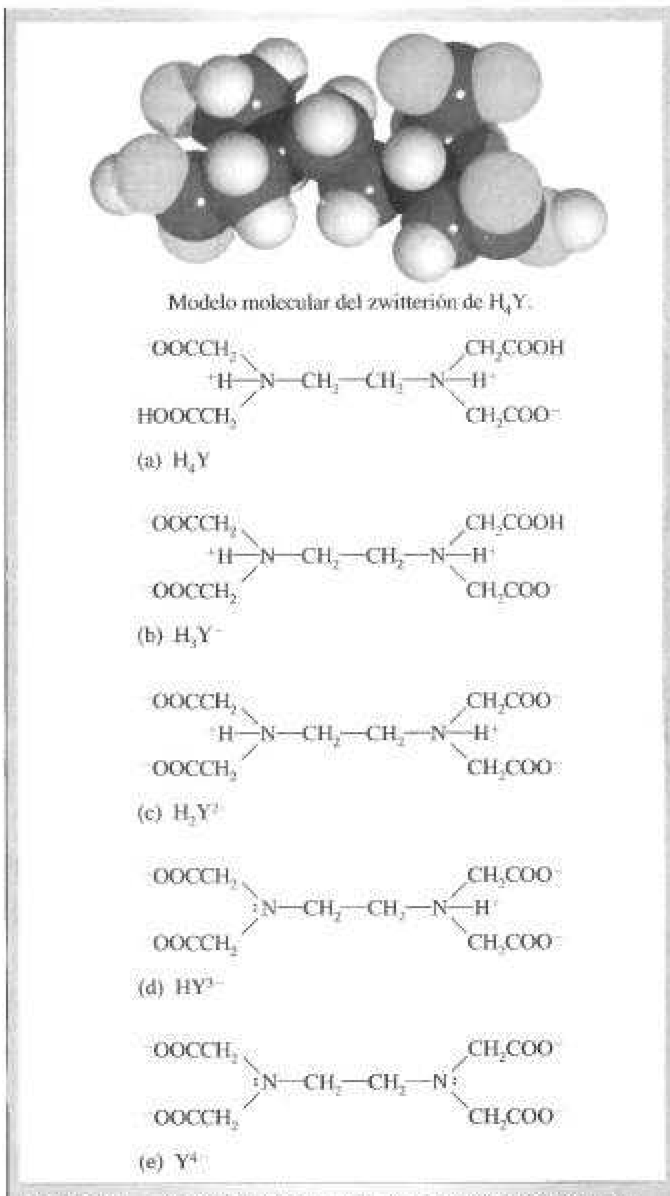


Figura 17R.1. Estructura de H_4Y y sus productos de disociación. Observe que la especie totalmente protonada H_4Y existe como el doble zwitterión, con los átomos de nitrógeno de las aminas y dos de los grupos carboxílicos protonados. Los dos primeros protones se disocian de los grupos carboxílico, y los dos últimos, de los grupos amino.

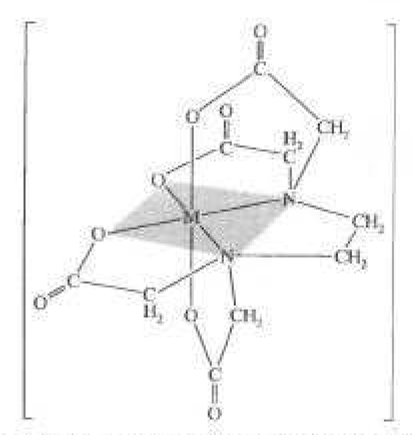


Figura 17.3. Estructura de un complejo metal/EDTA. Observe que el EDTA se comporta aquí como un ligando hexadentado, ya que participan seis átomos dadores en los enlaces con el catión metálico bivalente.

17D.2. Complejos del EDTA con iones metálicos

◀ En general, es posible escribir la reacción del anión EDTA con un ion metálico M^{n+} como $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+}$.

Las disoluciones de EDTA son especialmente valiosas como valorantes, ya que el reactivo *se combina con los iones metálicos en proporción 1:1 independientemente de la carga del catión.* Por ejemplo, los complejos de plata y aluminio se forman mediante las reacciones siguientes:

$$Ag^{+} + Y^{4-} \rightleftharpoons AgY^{3-}$$
$$Al^{3+} + Y^{4-} \rightleftharpoons AlY^{-}$$

El EDTA es un reactivo notable no sólo porque forma quelatos con todos los cationes, salvo los metales alcalinos, sino también porque muchos de esos quelatos tienen la estabilidad suficiente para llevar a cabo valoraciones. Esa considerable estabilidad resulta de los diversos sitios complejantes de la molécula que dan lugar a una estructura en forma de jaula, en la que el catión queda rodeado de manera efectiva y aislado de moléculas de disolvente. Una de las estructuras más comunes para los complejos de metal/EDTA se muestra en la Figura 17.3. La capacidad del EDTA para formar complejos con metales es la causante de que se emplee ampliamente como conservante en alimentos y en muestras biológicas, como se detalla en el Recuadro 17.4.

En la Tabla 17.3 se enumeran las constantes de formación K_{MY} de complejos de EDTA comunes. Advierta que la constante se refiere al equilibrio en el que participan la especie totalmente desprotonada Y^{4-} y el ion metálico:

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} \qquad K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \qquad (17.22)$$

17D.3. Cálculos de equilibrios con EDTA

Una curva de valoración para la reacción de un catión M^{n+} con EDTA consiste en una gráfica de pM en función del volumen de reactivo. En la etapa inicial de una valoración, los valores de pM se calculan fácilmente suponiendo que la concentración de equilibrio de M^{n+} es igual a su concentración analítica, lo que a su vez se deriva sin dificultad a partir de datos estequiométricos.

RECUADRO 17.4

EDTA como conservante

Cantidades traza de iones metálicos pueden catalizar de manera efectiva la oxidación por el aire de muchos compuestos presentes en alimentos y muestras biológicas (por ejemplo, proteínas de la sangre). Para evitar estas reacciones de oxidación, es importante desactivar o incluso eliminar cantidades traza de iones metálicos. Los alimentos procesados pueden contaminarse fácilmente con cantidades traza de iones metálicos como resultado del contacto con diversos recipientes metálicos (ollas y tinas) durante las etapas de procesamiento. El EDTA es un excelente conservante de alimentos y un ingrediente común de productos alimenticios comerciales, como la mayonesa, aderezos para ensaladas y aceites. Cuando se agrega a los alimentos, se une fuertemente a la mayoría de los iones metálicos de forma que no puedan catalizar la reacción de oxidación por el aire. Es habitual llamar **agentes secuestradores** al EDTA y a otros agentes quelatantes similares por su capacidad para eliminar o desactivar iones metálicos. Además del EDTA, otros agentes secuestradores comunes son las sales de los ácidos cítrico y fosfórico. Estos agentes protegen las cadenas laterales no saturadas de triglicéridos y otros componentes contra la oxidación causada por el aire. A estas reacciones de oxidación se debe que grasas y aceites se vuelvan rancios. También se agregan agentes secuestradores para evitar la oxidación de compuestos que se oxidan fácilmente, como el ácido ascórbico.

En cuanto a las muestras biológicas, si la muestra se va almacenar durante un largo periodo de tiempo, es importante agregar EDTA como conservante. Al igual que en los alimentos, el EDTA se une fuertemente a los iones metálicos e impide que éstos catalicen las reacciones de oxidación que dan lugar a la descomposición de proteínas y otros compuestos. Durante el juicio del jugador de fútbol americano O. J. Simpson, el uso del EDTA como conservante se convirtió en un punto importante. La fiscalía afirmó que si la evidencia de sangre hubiera sido colocada en la valla posterior de la casa de Nicole Brown Simpson, tendría que haber EDTA; pero si la sangre era del criminal, no debería haber conservante. Las pruebas analíticas obtenidas mediante un sofisticado sistema instrumental (cromatografía líquida con espectrometría de masas en tándem) demostró la presencia de trazas de EDTA, pero las cantidades fueron muy reducidas y estuvieron sujetas a diversas interpretaciones.

TABLA 17.3

Constantes de formación para complejos de EDTA

Catión	K_{MY}*	log K_{MY}	Catión	K_{MY}	log K_{MY}
Ag^{+}	2.1×10^{7}	7.32	Cu^{2+}	6.3×10^{18}	18.80
Mg^{2+}	4.9×10^{8}	8.69	Zn^{2+}	3.2×10^{16}	16.50
Ca^{2+}	5.0×10^{10}	10.70	Cd^{2+}	2.9×10^{16}	16.46
Sr^{2+}	4.3×10^{8}	8.63	Hg^{2+}	6.3×10^{21}	21.80
Ba^{2+}	5.8×10^{7}	7.76	Pb^{2+}	1.1×10^{18}	18.04
Mn^{2+}	6.2×10^{13}	13.79	Al^{3+}	1.3×10^{16}	16.13
Fe^{2+}	2.1×10^{14}	14.33	Fe^{3+}	1.3×10^{25}	25.1
Co^{2+}	2.0×10^{16}	16.31	V^{3+}	7.9×10^{25}	25.9
Ni^{2+}	4.2×10^{18}	18.62	Th^{4+}	1.6×10^{23}	23.2

* Las constantes son válidas a 20 °C y fuerza iónica de 0.1.

Datos extraídos de G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, p. 8, Londres: Chapman and Hall, 1957.

El cálculo de M^{n+} en y tras el punto de equivalencia requiere el uso de la Ecuación 17.22. El cálculo en esta región es tedioso y problemático si el pH es desconocido y variable, ya que tanto $[MY^{(n-4)+}]$ como $[M^{n+}]$ dependen del pH. Por fortuna, las valoraciones con EDTA siempre se llevan a cabo en disoluciones tamponadas a un valor de pH conocido para evitar la interferencia de otros cationes o asegurar el comportamiento satisfactorio del indicador. Calcular $[M^{n+}]$ en una disolución tamponada que contiene EDTA es un procedimiento relativamente sencillo siempre que se conozca el pH. En este cálculo, se usa el valor alfa de H_4Y. Recuerde (Sección 15H) que α_4 para H_4Y se puede definir como

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{c_T} \tag{17.23}$$

donde c_T es la concentración molar total del EDTA no *complejado*

$$c_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

Constantes de formación condicionales

Para obtener la constante de formación condicional para el equilibrio que se muestra en la Ecuación 17.23, se sustituye $[Y^{4-}]$ en la expresión de la constante de formación (Ecuación 17.22) por $\alpha_4 c_T$ de la Ecuación 17.23:

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} \qquad K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]\alpha_4 c_T} \tag{17.24}$$

Al combinar las constantes α_4 y K_{MY} se obtiene la constante de formación condicional K'_{MY}:

$$K'_{MY} = \alpha_4 K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]c_T} \tag{17.25}$$

donde K'_{MY} es una constante *sólo al valor de pH para el que es aplicable* α_4.

Las constantes condicionales se calculan fácilmente y proporcionan una forma sencilla de calcular la concentración de equilibrio del ion metálico y del complejo en el punto de equivalencia y en exceso de reactivo. Observe que la sustitución de $[Y^{4-}]$ por c_T en la expresión de la constante de equilibrio simplifica mucho los cálculos, ya que c_T se determina fácilmente a partir de la estequiometría de la reacción, no así $[Y^{4-}]$.

◄ Las constantes de formación condicionales dependen del pH.

Cálculo de los valores de α_4 para disoluciones de EDTA

Mediante el método indicado en la Sección 15H (véase el Recuadro 15.3) se deriva una expresión para calcular α_4 a una determinada concentración del ion hidrógeno. Así, el valor de α_4 para el EDTA es

$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4} \tag{17.26}$$

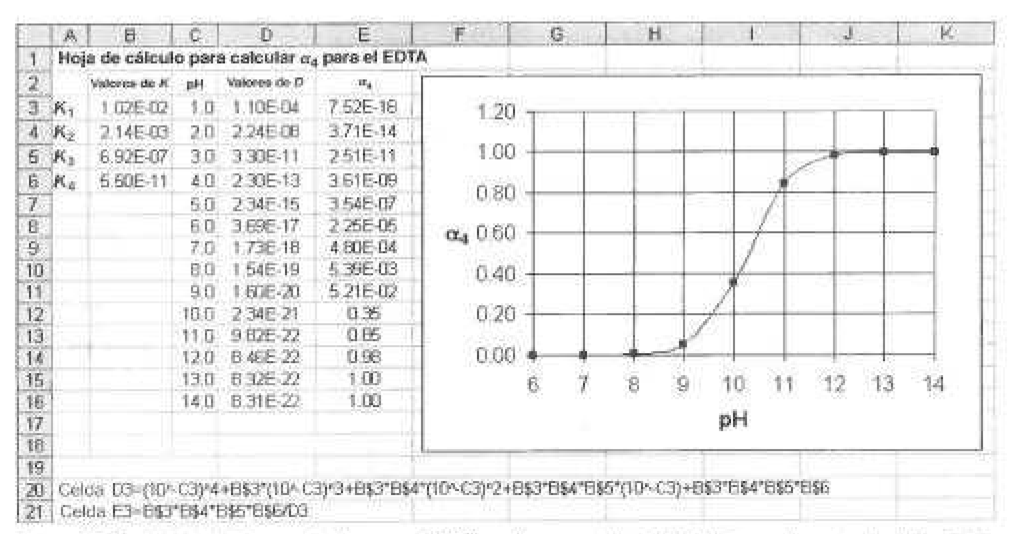
$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4}{D} \tag{17.27}$$

◄ Los valores alfa para las otras especies de EDTA se calculan de manera similar y son

$\alpha_0 = [H^+]^4/D \qquad \alpha_2 = K_1K_2[H^+]^2/D$

$\alpha_1 = K_1[H^+]^3/D \qquad \alpha_3 = K_1K_2K_3[H^+]/D$

Sólo se necesita α_4 para derivar las curvas de valoración.



	A	B	C	D	E
1	**Hoja de cálculo para calcular α_4 para el EDTA**				
2		Valores de K	pH	Valores de D	α_4
3	K_1	1.02E-02	1.0	1.10E-04	7.52E-18
4	K_2	2.14E-03	2.0	2.24E-08	3.71E-14
5	K_3	6.92E-07	3.0	3.30E-11	2.51E-11
6	K_4	5.50E-11	4.0	2.30E-13	3.61E-09
7			5.0	2.34E-15	3.54E-07
8			6.0	3.69E-17	2.25E-05
9			7.0	1.73E-18	4.80E-04
10			8.0	1.54E-19	5.39E-03
11			9.0	1.60E-20	5.21E-02
12			10.0	2.34E-21	0.35
13			11.0	9.82E-22	0.85
14			12.0	8.46E-22	0.98
15			13.0	8.32E-22	1.00
16			14.0	8.31E-22	1.00
17					
18					
19					
20	Celda D3=(10^-C3)^4+B$3*(10^-C3)^3+B$3*B$4*(10^-C3)^2+B$3*B$4*B$5*(10^-C3)+B$3*B$4*B$5*B$6				
21	Celda E3=B$3*B$4*B$5*B$6/D3				

Figura 17.4. Hoja de cálculo para calcular α_4 para el EDTA a valores escogidos de pH. Advierta que las constantes de disociación ácidas para el EDTA se escriben en la columna B (con los rótulos en la columna A). Después, en la columna C se anotan los valores de pH para los cuales se harán los cálculos. La fórmula para calcular el denominador D en las Ecuaciones 17.26 y 17.27 se escribe en la celda D3 y se copia en las celdas D4 a D16. La columna final E contiene la ecuación para calcular los valores α_4 según la Ecuación 17.27. La gráfica es una representación de α_4 en función del pH.

donde K_1, K_2, K_3 y K_4 son las cuatro constantes de disociación para H_4Y y D es el denominador de la Ecuación 17.26.

La Figura 17.4 es una hoja de cálculo de Excel con la que se determina α_4 a valores escogidos de pH según las Ecuaciones 17.26 y 17.27. Observe en los resultados que apenas un 4×10^{-12}% del EDTA existe en la forma Y^{4-} a pH 2.00. En el Ejemplo 17.1 se ilustra cómo calcular Y^{4-} para una disolución de pH conocido.

EJEMPLO 17.1

Calcule la concentración molar de Y^{4-} en una disolución de EDTA 0.0200 M tamponada a pH 10.00.

A pH 10.00, α_4 es 0.35 (Figura 17.4). Por tanto,

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 c_T = 0.35 \times 0.0200 = 7.00 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

Cálculo de la concentración del catión en disoluciones de EDTA

En una valoración con EDTA, interesa determinar la concentración del catión en función de la cantidad de valorante (EDTA) añadido. Antes del punto de equivalencia hay un exceso de catión y su concentración se puede calcular a partir de la estequiometría de la reacción. Sin embargo, en el punto de equivalencia y en la región

posterior, se debe emplear la constante de formación condicional del complejo para calcular la concentración del catión. En el Ejemplo 17.2 se muestra cómo determinar esta concentración en una disolución de un complejo de EDTA. En el Ejemplo 17.3 se ilustra este cálculo en presencia de exceso de EDTA.

EJEMPLO 17.2

Calcule la concentración de equilibrio de Ni^{2+} en una disolución con concentración analítica de NiY^{2-} de 0.0150 M a pH (a) 3.0, y (b) 8.0.

Según la Tabla 17.3,

$$Ni^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons NiY^{2-} \qquad K_{NiY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]} = 4.2 \times 10^{18}$$

La concentración de equilibrio de NiY^{2-} es igual a la concentración analítica del complejo menos la concentración perdida por la disociación. Esta última es idéntica a la concentración de equilibrio del Ni^{2+}. Por tanto,

$$[NiY^{2-}] = 0.0150 - [Ni^{2+}]$$

Si se supone que $[Ni^{2+}] << 0.0150$, suposición que de hecho es prácticamente válida a la vista de la gran constante de formación del complejo, la ecuación se simplifica a

$$[NiY^{2-}] \approx 0.0150$$

Puesto que el complejo es la única fuente de Ni^{2+} y de especies de EDTA,

$$[Ni^{2+}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] = c_T$$

Al sustituir esta igualdad en la Ecuación 17.25 se obtiene

$$K'_{NiY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]c_T} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]^2} = \alpha_4 K_{NiY}$$

(a) La hoja de cálculo de la Figura 17.4 indica que α_4 es 2.5×10^{-11} a pH 3.0. Si se sustituyen este valor y la concentración de NiY^{2-} en la ecuación para K'_{MY}, se obtiene:

$$\frac{0.0150}{[Ni^{2+}]^2} = 2.5 \times 10^{-11} \times 4.2 \times 10^{18} = 1.05 \times 10^{8}$$

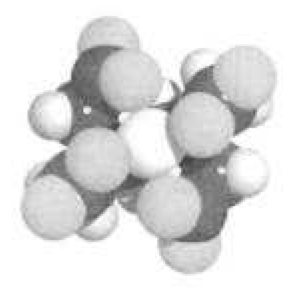
$$[Ni^{2+}] = \sqrt{1.43 \times 10^{-10}} = 1.2 \times 10^{-5} M$$

(b) La constante condicional es mucho mayor a pH 8.0. Así,

$$K'_{NiY} = 5.4 \times 10^{-3} \times 4.2 \times 10^{18} = 2.27 \times 10^{16}$$

y después se sustituye K'_{NiY} por este valor en la ecuación, de modo que

$$[Ni^{2+}] = \sqrt{0.0150/(2.27 \times 10^{16})} = 8.1 \times 10^{-10} M$$



Modelo molecular del NiY^{2-}. Este complejo es representativo de los fuertes complejos que forma el EDTA con iones metálicos. La constante de formación del complejo de Ni^{2+} es 4.2×10^{18}.

◄ Observe que para pH 3.0 y 8.0, es válida la suposición de que $[Ni^{2+}] << 0.0150$ M.

EJEMPLO 17.3

Calcule la concentración de Ni^{2+} en una disolución que se prepara mezclando 50.0 mL de Ni^{2+} 0.0300 M con 50 mL de EDTA 0.0500 M. La mezcla se tampona a pH 3.0.

En este caso, la disolución tiene un exceso de EDTA y la concentración analítica del complejo se determina a partir de la cantidad original de Ni^{2+}. Por tanto,

$$c_{NiY^{2-}} = 50.00\text{ mL} \times \frac{0.0300\text{ M}}{100\text{ mL}} = 0.0150\text{ M}$$

$$c_{EDTA} = \frac{(50.0 \times 0.0500)\text{ mmol} - (50.0 \times 0.0300)\text{ mmol}}{100\text{ mL}} = 0.0100\text{ M}$$

De nuevo suponga que $[Ni^{2+}] << [NiY^{2-}]$, de modo que

$$[NiY^{2-}] = 0.0150 - [Ni^{2+}] = 0.0150\text{ M}$$

En este punto, la concentración total de EDTA libre está dada por su molaridad:

$$c_T = 0.0100\text{ M}$$

Si se sustituye este valor en la Ecuación 17.25, se obtiene

► En el Ejemplo 17.2 se encontró que el valor para K'_{NiY} es 1.05×10^8 a pH 3.00.

$$K'_{NiY} = \frac{0.0150}{[Ni^{2+}]0.0100} = \alpha_4 K_{NiY}$$

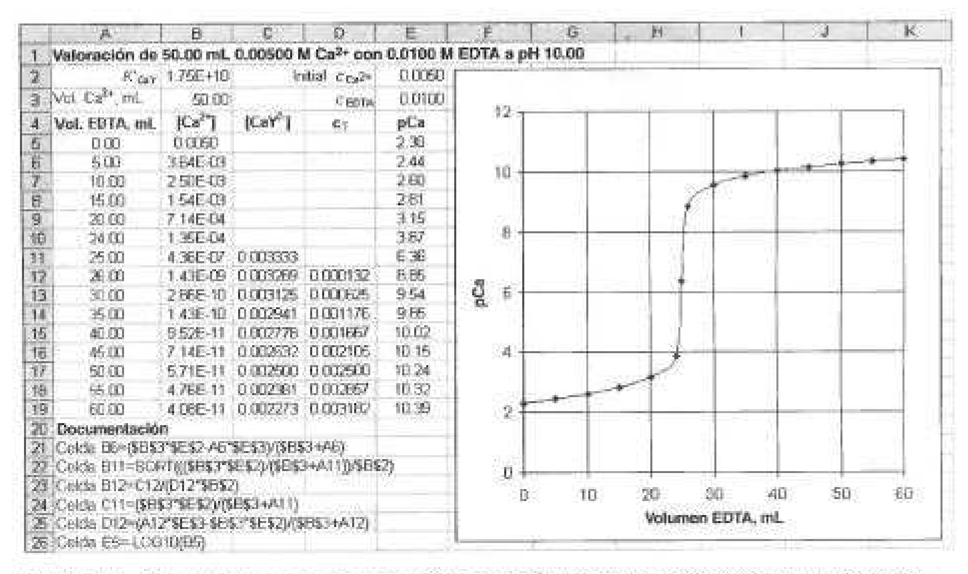
$$[Ni^{2+}] = \frac{0.0150}{0.0100 \times 1.05 \times 10^8} = 1.4 \times 10^{-8}\text{M}$$

Observe que de nuevo es válida la suposición de que $[Ni^{2+}] << [NiY^{2-}]$.

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 9 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se obtienen los valores alfa del EDTA y éstos se emplean para elaborar un diagrama de distribución. También se considera la valoración del ácido tetraprótico EDTA con una base.

17D.4. Curvas de valoración con EDTA

Los principios ilustrados en los Ejemplos 17.2 y 17.3 se pueden emplear para derivar la curva de valoración de un ion metálico con EDTA en una disolución a un pH fijo. En el Ejemplo 17.4 se muestra cómo elaborar la curva de valoración mediante una hoja de cálculo.



	A	B	C	D	E
1	**Valoración de 50.00 mL 0.00500 M Ca²⁺ con 0.0100 M EDTA a pH 10.00**				
2	K'_{CaY}	1.75E+10		Initial $c_{Ca^{2+}}$	0.0050
3	Vol. Ca^{2+}, mL	50.00		c_{EDTA}	0.0100
4	**Vol. EDTA, mL**	$[Ca^{2+}]$	$[CaY^{2-}]$	c_T	pCa
5	0.00	0.0050			2.30
6	5.00	3.64E-03			2.44
7	10.00	2.50E-03			2.60
8	15.00	1.54E-03			2.81
9	20.00	7.14E-04			3.15
10	24.00	1.35E-04			3.87
11	25.00	4.36E-07	0.003333		6.36
12	26.00	1.43E-09	0.003289	0.000132	8.85
13	30.00	2.86E-10	0.003125	0.000625	9.54
14	35.00	1.43E-10	0.002941	0.001176	9.85
15	40.00	9.52E-11	0.002778	0.001667	10.02
16	45.00	7.14E-11	0.002632	0.002105	10.15
17	50.00	5.71E-11	0.002500	0.002500	10.24
18	55.00	4.76E-11	0.002381	0.002857	10.32
19	60.00	4.08E-11	0.002273	0.003182	10.39
20	**Documentación**				
21	Celda B6=($B$3*$E$2-A6*$E$3)/($B$3+A6)				
22	Celda B11=SQRT(($B$3*$E$2)/($B$3+A11))/$B$2)				
23	Celda B12=C12/(D12*$B$2)				
24	Celda C11=($B$3*$E$2)/($B$3+A11)				
25	Celda D12=(A12*$E$3-$B$3*$E$2)/($B$3+A12)				
26	Celda E5=-LOG10(B5)				

Figura 17.5. Hoja de cálculo para la valoración de 50.00 mL de Ca^{2+} 0.00500 M con EDTA 0.0100 M en una disolución tamporada a pH 10.0.

EJEMPLO 17.4

Use una hoja de cálculo para elaborar la curva de valoración de pCa en función del volumen de EDTA para 50.0 mL de Ca^{2+} 0.00500 M que se valoran con EDTA 0.0100 M en una disolución tamponada a un pH constante de 10.0.

Datos iniciales

La hoja de cálculo se muestra en la Figura 17.5. El volumen inicial de Ca^{2+} se escribe en la celda B3 y la concentración inicial del mismo ion en la celda E2. La concentración del EDTA se anota en la celda E3. Los volúmenes para los que se calculan los valores de pCa se introducen en las celdas A5 a A19.

Cálculo de la constante condicional

La constante de formación condicional del complejo calcio/EDTA a pH 10.00 se obtiene a partir de la constante de formación del complejo (Tabla 17.3) y el valor α_4 del EDTA a pH 10.00 (Figura 17.4). Así, al sustituir en la Ecuación 17.25, se obtiene

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]c_T} = \alpha_4 K_{CaY}$$

$$= 0.35 \times 5.0 \times 10^{10} = 1.75 \times 10^{10}$$

Este valor se escribe en la celda B2.

(continúa)

Valores de pCa antes del punto de equivalencia

La concentración inicial de Ca^{2+} con 0.00 mL de valorante es simplemente el valor que aparece en la celda E2. Por consiguiente, se escribe **=E2** en la celda B5. El pCa inicial se calcula a partir de la concentración inicial de Ca^{2+} tomando el logaritmo negativo, como se muestra en la documentación de la celda E5 (celda A26). Esta fórmula se copia en las celdas E6-E19. Para los otros valores antes del punto de equivalencia, la concentración de equilibrio de Ca^{2+} es igual al exceso no valorado del catión más la disociación del complejo, esta última numéricamente igual a c_T. Es habitual que c_T tenga un valor bajo en relación con la concentración analítica del ion calcio libre. Así, por ejemplo, después de añadir 5.00 mL de EDTA,

$$[Ca^{2+}] = \frac{50.0 \text{ mL} \times 0.00500 \text{ M} - 5.00 \text{ mL} \times 0.0100 \text{ M}}{(50 + 5.00) \text{ mL}} + c_T$$

$$\approx \frac{50.0 \text{ mL} \times 0.00500 \text{ M} - 5.00 \text{ mL} \times 0.0100 \text{ M}}{55.00 \text{ mL}}$$

Entonces escribimos en la celda B6 la fórmula mostrada en la sección de documentación de la hoja de cálculo (celda A21). El lector debe verificar que la fórmula de la hoja de cálculo es equivalente a la expresión que se acaba de dar para $[Ca^{2+}]$. El volumen de valorante (A6) es el único valor que cambia en esta región de preequivalencia. Por lo tanto, los otros valores de pCa antes del punto de equivalencia se calculan copiando la fórmula de la celda B6 a las celdas B7-B10.

pCa en el punto de equivalencia

En el punto de equivalencia (25.00 mL de EDTA), se usa el método ilustrado en el Ejemplo 17.2 y se calcula primero la concentración analítica de CaY^{2-}:

$$c_{CaY^{2-}} = \frac{(50.0 \times 0.00500) \text{ mmol}}{(50.0 + 25.0) \text{ mL}}$$

La única fuente de iones Ca^{2+} es la disociación del complejo. También se deduce que la concentración de Ca^{2+} debe ser igual a la suma de las concentraciones del EDTA no complejado, c_T. Por lo tanto,

$$[Ca^{2+}] = c_T \quad \text{y} \quad [CaY^{2-}] = c_{CaY^{2-}} - [Ca^{2+}] \approx c_{CaY^{2-}}$$

La fórmula para $[CaY^{2-}]$ se escribe entonces en la celda C11, como se muestra en la documentación de la celda A24. El lector debe verificar de nuevo esta fórmula. Para obtener $[Ca^{2+}]$, se realiza la sustitución en la expresión de K'_{CaY}:

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]c_T} = \frac{c_{CaY^{2-}}}{[Ca^{2+}]^2}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{c_{CaY^{2-}}}{K'_{CaY}}}$$

Después se escribe en la celda B11 la fórmula correspondiente a esta expresión, como aparece en la celda A22.

pCa después del punto de equivalencia
Más allá del punto de equivalencia, las concentraciones analíticas de CaY^{2-} y EDTA se obtienen directamente de los datos estequiométricos. Puesto que ahora se tiene exceso de EDTA, se realiza un cálculo similar al del Ejemplo 17.3. Así, después de la adición de 26.0 mL de EDTA, se puede escribir

$$c_{CaY^{2-}} = \frac{(50.0 \times 0.00500) \text{ mmol}}{(50.0 + 26.0) \text{ mL}}$$

$$c_{EDTA} = \frac{(26.0 \times 0.0100) \text{ mL} - (50.0 \times 0.00500) \text{ mL}}{76.0 \text{ mL}}$$

Como aproximación,

$$[CaY^{2-}] = c_{CaY^{2-}} - [Ca^{2+}] \approx c_{CaY^{2-}} = \frac{(50.0 \times 0.00500) \text{ mmol}}{(50.0 + 26.0) \text{ mL}}$$

Esta expresión es la misma que se introdujo en la celda C11, por lo que se copia en la celda C12. Se observa también que con esta misma expresión (variando el volumen) se obtiene $[CaY^{2-}]$ en el resto de la valoración. Por consiguiente, la fórmula de la celda C12 se copia a las celdas C13-C19. Asimismo, se aproxima

$$c_T = c_{EDTA} + [Ca^{2+}] \approx c_{EDTA} = \frac{(26.0 \times 0.0100) \text{ mL} - (50.0 \times 0.00500) \text{ mL}}{76.0 \text{ mL}}$$

Esta fórmula se escribe en la celda D12, como se muestra en la documentación (celda A25), y luego se copia en las celdas D13-D16.

Para calcular $[Ca^{2+}]$, se sustituye en la expresión de la constante de formación condicional, y se obtiene

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] \times c_T} \approx \frac{c_{CaY^{2-}}}{[Ca^{2+}] \times c_{EDTA}}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{c_{CaY^{2-}}}{c_{EDTA} \times K'_{CaY}}$$

Por lo tanto, el valor de $[Ca^{2+}]$ en la celda B12 se determina a partir de los valores de las celdas C12 y D12, como aparece en la celda A23. Esta fórmula se copia en las celdas B13-B19 y se elabora la gráfica de la curva de valoración que aparece en la Figura 17.5.

La curva A de la Figura 17.6 es una gráfica de los datos de valoración del Ejemplo 17.4. La curva *B* corresponde a la valoración de una disolución del ion magnesio en idénticas condiciones. La constante de formación del complejo de EDTA con magnesio es menor que la del complejo con calcio, lo que origina un cambio menor de la función p en la región del punto de equivalencia.

En la Figura 17.7 se muestran las curvas de valoración para el ion calcio en disoluciones tamponadas a diversos valores de pH. Recuerde que α_4, y por consiguiente K'_{CaY}, disminuye conforme aumenta el pH. La constante de equilibrio menos favorable origina un cambio de pCa menor en la región del punto de equivalencia. En la Figura 17.7 se observa que un punto final adecuado en la

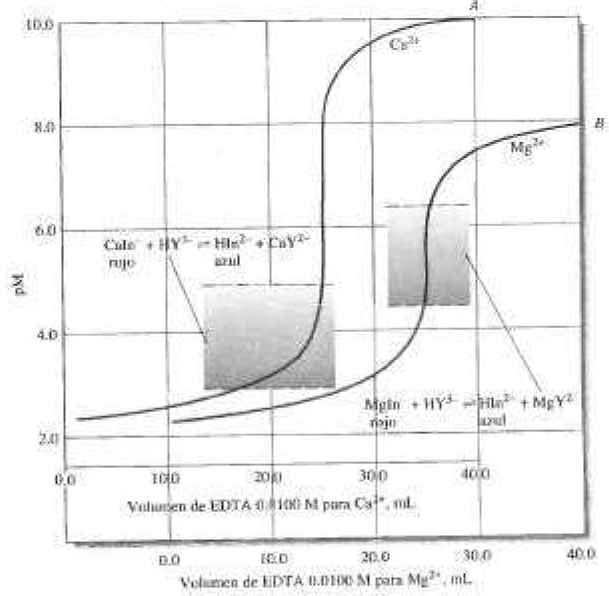
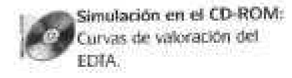


Figura 17.6. Curvas de valoración con EDTA para 50.0 mL de Ca^{2+} 0.00500 M ($K'_{CaY} = 1.75 \times 10^{10}$) y Mg^{2+} ($K'_{MgY} = 1.72 \times 10^{8}$) a pH 10.0. Advierta que debido a su mayor constante de formación, la reacción del ion calcio con el EDTA es más completa, y ocurre un cambio mayor en la región del punto de equivalencia. Las áreas sombreadas muestran el intervalo de transición del indicador negro de eriocromo T.



Simulación en el CD-ROM: Curvas de valoración del EDTA.

valoración del calcio requiere un pH cercano a 8.00 o mayor. Sin embargo, como se ilustra en la Figura 17.8, los cationes con constantes de formación más grandes proporcionan puntos finales satisfactorios, incluso en medios ácidos.

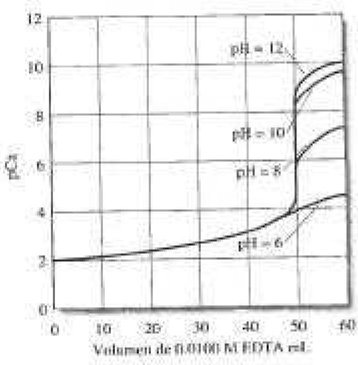


Figura 17.7. Efecto del pH en la valoración de Ca^{2+} 0.0100 M con EDTA 0.0100 M. Advierta que el punto final se hace menos nítido conforme disminuye el pH, ya que la reacción de formación del complejo es menos completa en esas circunstancias.

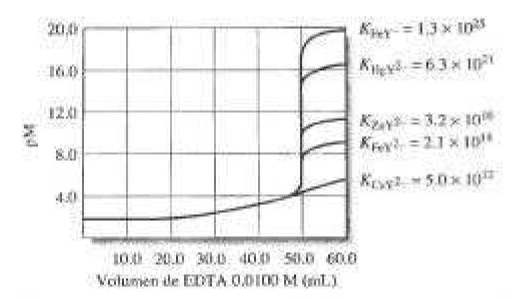


Figura 17.8. Curvas de valoración para 50.0 mL de disoluciones 0.0100 M de diversos cationes a pH 6.0.

Por último, en la Figura 17.9 se muestra el pH mínimo permisible para obtener un punto final satisfactorio en la valoración de diversos iones metálicos en ausencia de agentes complejantes competitivos. Observe que, para muchos cationes bivalentes de metales pesados, un ambiente moderadamente ácido es satisfactorio y que en la valoración de iones como el hierro(III) e indio(III) se puede tolerar un medio muy ácido.

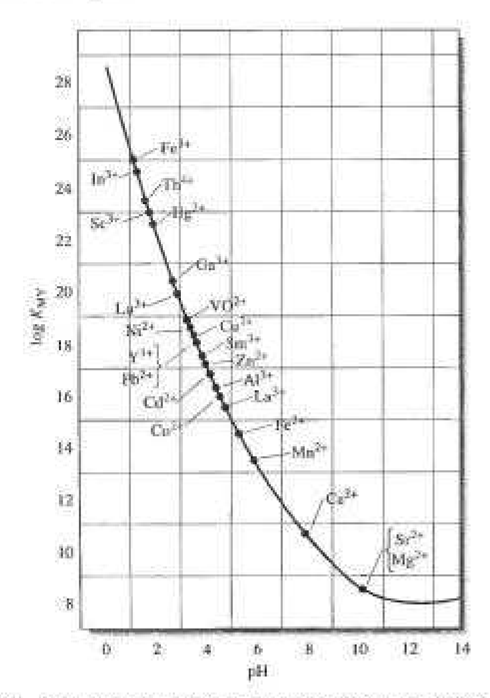


Figura 17.9. pH mínimo necesario para valorar satisfactoriamente diversos cationes con EDTA. (Tomado de C. N. Reilley y R. W. Schmid, *Anal. Chem.*, **1958**, 30, 947. Copyright 1958 American Chemical Society. Reproducido con autorización de la American Chemical Society.)

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 9 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se obtiene la curva de valoración para la valoración de Ca^{2+} con EDTA mediante enfoques estequiométrico y de ecuación maestra. En él también se examina el efecto del pH en la forma y en el punto final de la curva de valoración.

17D.5. Efecto de otros agentes complejantes en las curvas de valoración con EDTA

► Con frecuencia se deben usar agentes complejantes auxiliares en las valoraciones con EDTA para evitar la precipitación del analito como hidróxido. Estos reactivos hacen que los puntos finales sean menos nítidos.

Muchos cationes precipitan como hidróxidos cuando se aumenta el pH al valor necesario para realizar exitosamente la valoración con EDTA. Cuando se tiene este problema, es necesario emplear un agente complejante auxiliar para mantener el catión en disolución. Por ejemplo, la valoración del zinc(II) se lleva a cabo habitualmente en un medio con concentraciones bastante altas de amoniaco y cloruro de amonio. Estas especies tamponan la disolución a un pH que garantiza la reacción completa del catión con el valorante; además, el amoniaco forma complejos con el zinc(II) y evita la formación del hidróxido de zinc poco soluble, en particular en las etapas iniciales de la valoración. Por tanto, una descripción más real de la reacción es

$$Zn(NH_3)_4^{2+} + HY^{3-} \rightarrow ZnY^{2-} + 3NH_3 + NH_4^+$$

La disolución también contiene otras especies de zinc/amoniaco, como $Zn(NH_3)_3^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$ y $Zn(NH_3)^{2+}$. El cálculo de pZn en una disolución que contenga amoniaco debe tener en cuenta estas especies, como se analiza en el Recuadro 17.5. Cuantitativamente, la formación de un complejo de un catión con un reactivo complejante auxiliar hace que los valores de pM antes del punto de equivalencia sean mayores que en una disolución comparable sin dicho reactivo.

La Figura 17.10 muestra dos curvas teóricas para la valoración del zinc(II) con EDTA a pH 9.00. La concentración de equilibrio del amoniaco fue 0.100 M para una

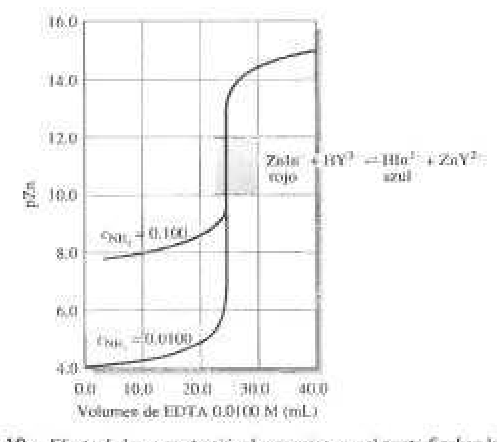


Figura 17.10. Efecto de la concentración de amoniaco en el punto final en la valoración de 50.0 mL de Zn^{2+} 0.00500 M. Las disoluciones se tamponan a pH 9.00. La región sombreada corresponde al intervalo de transición para el negro de eriocromo T. Advierta que el amoniaco disminuye el cambio de pZn en la región del punto de equivalencia.

valoración y 0.0100 M para la otra. Advierta que la presencia del amoniaco disminuye el cambio de pZn cerca del punto de equivalencia. Por ello, la concentración de los reactivos complejantes auxiliares siempre debe ser la mínima necesaria para impedir la precipitación del analito. Observe que el agente complejante auxiliar no afecta al pZn después del punto de equivalencia. Recuerde también que α_4, y por tanto el pH, desempeñan una función importante la definición de esta parte de la curva de valoración (véase la Figura 17.7).

RECUADRO 17.5

Curvas de valoración con EDTA cuando está presente un agente complejante

Mediante un procedimiento similar al empleado para determinar el efecto del pH en las curvas de valoración con EDTA resulta posible obtener una descripción cuantitativa de los efectos de un reactivo complejante auxiliar. En este caso se define una cantidad α_M que es análoga a α_4.

$$\alpha_M = \frac{[M^{n+}]}{c_M} \tag{17.28}$$

donde c_M es la suma de las concentraciones de las especies que contienen el ion metálico *excepto* la que se combina con el EDTA. Para disoluciones que contienen zinc(II) y amoniaco se tiene

$$c_M = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + [Zn(NH_3)_3^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}] \tag{17.29}$$

El valor de α_M se puede expresar fácilmente en términos de la concentración de amoniaco y las constantes de formación de los diversos complejos amino, como se describe para la reacción general metal-ligando en el Recuadro 17.1. El resultado es una ecuación análoga a la 17.9:

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4} \tag{17.30}$$

Por último, sustituyendo la Ecuación 17.28 en la 17.25 y reorganizando, se obtiene una constante condicional para el equilibrio entre el EDTA y el zinc(II) en un tampón amoniaco/cloruro de amonio

$$K''_{ZnY} = \alpha_4\alpha_M K_{ZnY} = \frac{[ZnY^{2-}]}{c_M c_T} \tag{17.31}$$

donde K''_{ZnY} es una nueva constante condicional que se aplica a un solo pH y una concentración de amoniaco.

Para demostrar cómo se pueden usar las Ecuaciones 17.28 a 17.31 para obtener una curva de valoración, calcule el pZn de disoluciones preparadas al añadir 20.0, 25.0 y 30.0 mL de EDTA 0.0100 M a 50.0 mL de Zn^{2+} 0.00500 M.

(continúa)

Suponga que tanto la disolución de Zn^{2+} como la de EDTA son 0.100 M en NH_3 y 0.175 M en NH_4Cl para proporcionar un pH constante de 9.0.

En el Apéndice 4 se comprueba que los logaritmos de las constantes de formación sucesivas para los cuatro complejos de zinc con amoniaco son 2.21, 2.29, 2.36 y 2.03. Así,

$$\beta_1 = \text{antilog } 2.21 = 1.62 \times 10^2$$

$$\beta_2 = \text{antilog } (2.21 + 2.29) = 3.16 \times 10^4$$

$$\beta_3 = \text{antilog } (2.21 + 2.29 + 2.36) = 7.24 \times 10^6$$

$$\beta_4 = \text{antilog } (2.21 + 2.29 + 2.36 + 2.03) = 7.76 \times 10^8$$

Cálculo de una constante condicional

De la Ecuación 17.30 se puede obtener un valor de α_M suponiendo que las concentraciones molar y analítica del amoniaco son idénticas; así, para $[NH_3] = 0.100$,

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + 16 + 316 + 7.24 \times 10^3 + 7.76 \times 10^4} = 1.17 \times 10^{-5}$$

En la Tabla 17.3 se encuentra un valor para K_{ZnY}, y el valor de α_4 para pH 9.0 viene dado en la Figura 17.4. Sustituyendo en la Ecuación 17.31 se obtiene

$$K''_{ZnY} = 5.21 \times 10^{-2} \times 1.17 \times 10^{-5} \times 3.2 \times 10^{16} = 1.9 \times 10^{10}$$

Cálculo de pZn después de la adición de 20.0 mL de EDTA

En este punto, el EDTA sólo ha complejado una parte del zinc y el resto está presente como Zn^{2+} y los cuatro complejos amino. Por definición, la suma de las concentraciones de estas cinco especies es c_M. Por lo tanto,

$$c_M = \frac{50.00 \times 0.00500 - 20.0 \times 0.0100}{70.0} = 7.14 \times 10^{-4}\text{ M}$$

Al sustituir este valor en la Ecuación 17.28 resulta

$$[Zn^{2+}] = c_M\alpha_M = (7.14 \times 10^{-4})(1.17 \times 10^{-5}) = 8.35 \times 10^{-9}\text{ M}$$

$$pZn = 8.08$$

Cálculo de pZn después de la adición de 25.0 mL de EDTA

En el punto de equivalencia, la concentración analítica de ZnY^{2-} es

$$c_{ZnY^{2-}} = \frac{50.0 \times 0.00500}{20.0 + 25.0} = 3.33 \times 10^{-3}\text{ M}$$

La suma de las concentraciones de las diversas especies de zinc no combinadas con el EDTA es igual a la suma de las concentraciones de las especies de EDTA libres:

$$c_M = c_T$$

y

$$[ZnY^{2-}] = 3.33 \times 10^{-3} - c_M \approx 3.33 \times 10^{-3}\,M$$

Al sustituir en la Ecuación 17.31 se obtiene

$$K''_{ZnY} = \frac{3.33 \times 10^{-3}}{c_M^2} = 1.9 \times 10^{10}$$

$$c_M = 4.19 \times 10^{-7}\,M$$

Con la Ecuación 17.28 se obtiene

$$[Zn^{2+}] = c_M\alpha_M = (4.18 \times 10^{-7})(1.17 \times 10^{-5}) = 4.90 \times 10^{-12}\,M$$

$$pZn = 11.31$$

Cálculo de pZn después de agregar 30.0 mL de EDTA
Ahora la disolución contiene un exceso de EDTA, por lo tanto,

$$c_{EDTA} = c_T = \frac{30.0 \times 0.0100 - 50.0 \times 0.00500}{80.0} = 6.25 \times 10^{-4}\,M$$

y puesto que ahora casi todo el Zn^{2+} original está complejado,

$$c_{ZnY^{2-}} = [ZnY^{2-}] = \frac{50.00 \times 0.00500}{80.0} = 3.12 \times 10^{-3}\,M$$

Reordenado la Ecuación 17.31 se obtiene

$$c_M = \frac{[ZnY^{2-}]}{c_T K''_{ZnY}} = \frac{3.12 \times 10^{-3}}{(6.25 \times 10^{-4})(1.9 \times 10^{10})} = 2.63 \times 10^{-10}\,M$$

y, de la Ecuación 17.28,

$$[Zn^{2+}] = c_M\alpha_M = (2.63 \times 10^{-10})(1.17 \times 10^{-5}) = 3.07 \times 10^{-15}\,M$$

$$pZn = 14.51$$

17D.6. Indicadores para valoraciones con EDTA

Se han investigado alrededor de 200 compuestos orgánicos como indicadores de iones metálicos en valoraciones con EDTA. Los más empleados se enumeran en la obra de Dean[7]. Por lo general, se trata de colorantes orgánicos que forman quelatos coloreados con iones metálicos en un intervalo de pM que es característico de cada catión y colorante. Es habitual que los complejos tengan un color intenso y sean discernibles a simple vista en concentraciones molares que van de 10^{-6} a 10^{-7} M.

[7] J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 3.95. Nueva York: McGraw-Hill, 1995.

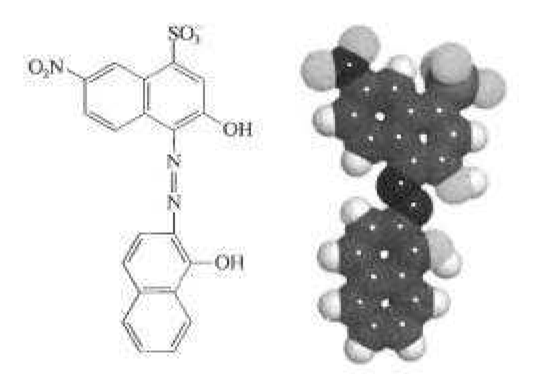


Figura 17.11. Estructura y modelo molecular del negro de eriocromo T. Este compuesto contiene un grupo ácido sulfónico que se disocia por completo en agua y dos grupos fenólicos cuya disociación es parcial.

El negro de eriocromo T es un indicador característico de de iones metálicos que se utiliza en la valoración de diversos cationes comunes. Su fórmula estructural se muestra en la Figura 17.11 y su comportamiento como ácido débil se describe mediante las ecuaciones

$$H_2O + \underset{\text{rojo}}{H_2In^-} \rightleftharpoons \underset{\text{azul}}{HIn^{2-}} + H_3O^+ \qquad K_1 = 5 \times 10^{-7}$$

$$H_2O + \underset{\text{azul}}{HIn^{2-}} \rightleftharpoons \underset{\text{anaranjado}}{In^{3-}} + H_3O^+ \qquad K_2 = 2.8 \times 10^{-12}$$

Observe que los ácidos y sus bases conjugadas tienen colores distintos. Así pues, el negro de eriocromo T se comporta como indicador ácido-base, y también como un indicador del ion metálico.

Los complejos metálicos del negro de eriocromo T por lo general son rojos, como en el caso de H_2In^-. Por tanto, para la detección de iones metálicos es necesario ajustar el pH a 7 o mayor, de modo que la forma azul de la especie, HIn^{2-}, predomine en ausencia de un ion metálico. Hasta el punto de equivalencia en una valoración, el indicador compleja el exceso de ion metálico de forma que la disolución es roja. Ante el primer leve exceso de EDTA, la disolución se torna azul como consecuencia de la reacción

$$\underset{\text{rojo}}{MIn^-} + HY^{3-} \rightleftharpoons \underset{\text{azul}}{HIn^{2-}} + MY^{2-}$$

El negro de eriocromo T forma complejos rojos con más de dos decenas de iones metálicos, pero sólo unos pocos tienen las constantes de formación apropiadas para la detección del punto final. Como se ilustra en el Ejemplo 17.5, la aplicabilidad de un determinado indicador para una valoración con EDTA se puede determinar a partir del cambio de pM en la región del punto de equivalencia, siempre que se conozca la constante de formación del complejo metal-indicador[3].

[3] C. N. Reilley y R. W. Schmid, *Anal. Chem.*, **1959**, *31*, 887.

EJEMPLO 17.5

Determine los intervalos de transición del negro de eriocromo T en valoraciones de Mg^{2+} y Ca^{2+} a pH 10.0, dado que (a) la segunda constante de disociación ácida del indicador es

$$HIn^{2-} + H_2O \rightleftharpoons In^{3-} + H_3O^+ \qquad K_2 = \frac{[H_3O^+][In^{3-}]}{[HIn^{2-}]} = 2.8 \times 10^{-12}$$

(b) la constante de formación para $MgIn^-$ es

$$Mg^{2+} + In^{3-} \rightleftharpoons MgIn^- \qquad K_f = \frac{[MgIn^-]}{[Mg^{2+}][In^{3-}]} = 1.0 \times 10^7$$

y (c) la constante análoga para Ca^{2+} es 2.5×10^5.

Igual que antes (Sección 14A.1), se supone que un cambio de color detectable requiere un exceso de 10 veces de cualquiera de las dos especies coloreadas; es decir, hay un cambio de color detectable cuando la relación $[MgIn^-]/[HIn^{2-}]$ cambia de 10 a 0.10. La multiplicación de la K_2 del indicador por la K_f del $MgIn^-$ da una expresión que contiene esta relación:

$$\frac{[MgIn^-][H_3O^+]}{[HIn^{2-}][Mg^{2+}]} = 2.8 \times 10^{-12} \times 1.0 \times 10^7 = 2.8 \times 10^{-5}$$

de la cual, al despejar $[Mg^{+}]$, se obtiene

$$[Mg^{2+}] = \frac{[MgIn^-]}{[HIn^{2-}]} \times \frac{[H_3O^+]}{2.8 \times 10^{-5}}$$

Al sustituir $[H_3O^+]$ por 1.0×10^{-10}, y 10 y 0.10 para la relación se obtiene el intervalo de $[Mg^{2+}]$ en el que ocurre el cambio de color:

$$[Mg^{2+}] = 3.6 \times 10^{-5}\ \text{M} \quad \text{a} \quad 3.6 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

$$pMg = 5.4 \pm 1.0$$

Procediendo de la misma forma se encuentra que el intervalo para pCa es 3.8 ± 1.0.

Los intervalos de transición del magnesio y calcio están indicados en las curvas de valoración de la Figura 17.6. Según se observa, el indicador es idóneo para valorar magnesio, pero bastante insatisfactorio para el calcio. Advierta que la constante de formación para $CaIn^-$ es apenas 1/40 de la que corresponde a $MgIn^-$. En consecuencia, la conversión de $CaIn^-$ a HIn^{2-} ocurre de forma significativa mucho antes del punto de equivalencia. Un cálculo similar muestra que el negro de eriocromo T también es muy adecuado para la valoración del zinc con EDTA (Figura 17.10).

Una limitación del negro de eriocromo T es que sus disoluciones se descomponen lentamente al dejarlas en reposo. Se afirma que las disoluciones de calmagita (Figura 17.12), indicador cuyo comportamiento es, para todos los fines prácticos, si-

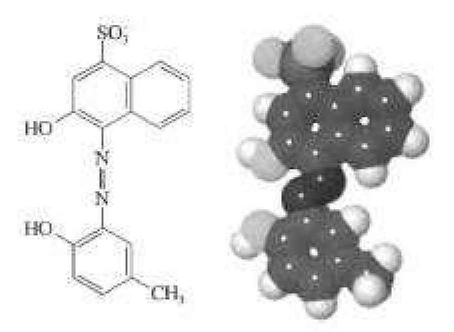


Figura 17.12. Fórmula estructural y modelo molecular de la calmagita. Observe la similitud con el negro de eriocromo T (véase la Figura 17.11).

milar al del negro de eriocromo T, no presentan esta desventaja. Se han desarrollado muchos otros indicadores de metales para las valoraciones con EDTA[4]. A diferencia del negro de eriocromo T, algunos de estos indicadores se pueden usar en medios muy ácidos.

17D.7. Métodos de valoración con EDTA

Se pueden usar varios tipos de métodos de valoración con el EDTA, como se describe a continuación.

Valoración directa

► Los procedimientos de valoración directa con un indicador de ion metálico que responde al analito son los más sencillos y convenientes. Los métodos en los que se utiliza un ion metálico añadido son muy comunes.

Muchos de los metales de la tabla periódica se determinan mediante valoración con disoluciones patrón de EDTA. Algunos métodos se basan en indicadores que responden al propio analito, mientras que otros se basan en un ion metálico añadido.

Métodos basados en indicadores para el analito Dean[5] enumera casi 40 iones metálicos que se determinan mediante valoración directa con EDTA usando indicadores de iones metálicos. Los indicadores que responden directamente al metal no se pueden usar en todos los casos, ya sea porque no se dispone de ningún indicador con un intervalo de transición apropiado o porque la reacción entre el ion metálico y el EDTA es tan lenta que hace imposible la valoración.

Métodos basados en indicadores para un ion metálico añadido Cuando no se dispone de un buen indicador directo para el analito, se puede añadir una pequeña cantidad de un ion metálico para el cual se tiene un indicador apropiado. El ion metálico debe formar un complejo menos estable que el del analito. Por ejemplo, los indicadores para el ion calcio por lo general son menos satisfactorios que los descritos para el ion magnesio. Por consiguiente, es común añadir una pequeña cantidad de cloruro de magnesio a una disolución de EDTA destinada a la determinación de calcio. En este caso, es posible usar negro de eriocromo T en la valoración. En las etapas iniciales, los iones calcio desplazan a los iones magnesio del comple-

[4] Por ejemplo, véase J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, pp. 3.94-3.96. Nueva York: McGraw-Hill, 1995.
[5] Referencia 4, pp. 3.104-3.109.

jo de EDTA y quedan libres para combinarse con el negro de eriocromo T, impartiendo un color rojo a la disolución. Sin embargo, una vez complejados todos los iones calcio, los iones magnesio liberados se combinan de nuevo con el EDTA, hasta que se observa el punto final. Este procedimiento requiere estandarizar la disolución de EDTA con el patrón primario carbonato de calcio.

Métodos potenciométricos En la valoración con EDTA de iones metálicos para los cuales se dispone de un electrodo específico del ion se pueden usar las medidas de potenciales para la detección del punto final. Los electrodos de este tipo se describen en la Sección 21D.1. Además, un electrodo de mercurio se puede hacer sensible a los iones de EDTA y usar en valoraciones con este reactivo.

Métodos espectrofotométricos La medida de la absorción de radiación ultravioleta y visible también se puede usar para determinar los puntos finales de valoraciones (Sección 26A.4). En estos casos, el instrumento responde al cambio de color en la valoración, en vez de basarse en una determinación visual del punto final.

Métodos de valoración por retroceso

La valoración por retroceso es útil para la determinación de cationes que forman complejos estables con el EDTA y para los cuales no se dispone de un indicador adecuado. Este método también es útil para cationes como Cr(III) y Co(III), que reaccionan lentamente con el EDTA. A la disolución del analito se agrega un exceso medido de la disolución patrón de EDTA. Una vez que se considera terminada la reacción, se valora por retroceso el exceso de EDTA con una disolución patrón de iones magnesio o zinc hasta un punto final de negro de eriocromo T o calmagita[6]. El éxito de este procedimiento requiere que los iones magnesio o zinc formen un complejo con el EDTA menos estable que el correspondiente al analito.

◄ Los procedimientos de valoración por retroceso se usan cuando no se dispone de un indicador adecuado, cuando la reacción entre el analito y EDTA es lenta o si el analito precipita al valor de pH necesario para su valoración.

La valoración por retroceso también es útil para analizar muestras que contienen aniones que de otra manera formarían precipitados con el analito poco solubles en las condiciones analíticas. En este caso, el exceso de EDTA impide la formación de precipitados.

Métodos de valoración por desplazamiento

En las valoraciones por desplazamiento, se introduce en la disolución del analito un exceso sin cuantificar de una disolución que contiene el complejo de EDTA con magnesio o zinc. Si el analito forma un complejo más estable que el del zinc o el magnesio, ocurre la siguiente reacción de desplazamiento:

◄ Las valoraciones por desplazamiento se usan cuando se carece de un indicador para el analito.

$$MgY^{2-} + M^{2+} \rightarrow MY^{2-} + Mg^{2+}$$

donde M^{2+} es el catión analito. El Mg^{2+} liberado o, en algunos casos, el Zn^{2+}, se valora entonces con una disolución patrón de EDTA.

17D.8. Alcance de las valoraciones con EDTA

Las valoraciones complexométricas con EDTA se han aplicado en la determinación de casi todos los cationes metálicos, con excepción de los iones de metales alcalinos. Dado que el EDTA compleja a la mayoría de los cationes, en primera instancia

[6] Véase un análisis del procedimiento de valoración por retroceso en C. Macca y M. Fiorana, *J. Chem. Educ.*, **1986**, *63*, 121.

podría parecer que este reactivo carece totalmente de selectividad. Sin embargo, mediante la regulación del pH se puede controlar de manera importante las interferencias. Por ejemplo, los cationes trivalentes se valoran sin interferencia de especies bivalentes si se mantiene la disolución a un pH cercano a 1 (Figura 17.8). A este valor de pH, los quelatos bivalentes, menos estables, no se forman en cantidades significativas, mientras que los iones trivalentes forman complejos cuantificables.

Un **agente enmascarante** es un complejante que reacciona de manera selectiva con un componente de la disolución para evitar que interfiera en una determinación.

De forma similar, los iones como el cadmio y el zinc, que forman quelatos de EDTA más estables que los que forma el magnesio, se pueden determinar en presencia de este último ion si se tampona la mezcla a pH 7 antes de la valoración. El negro de eriocromo T sirve como indicador de los puntos finales del cadmio o zinc sin interferencia del magnesio, ya que a este pH no se forma el quelato del indicador con magnesio.

Por último, la interferencia de un catión específico se puede eliminar en ocasiones mediante la adición de un agente enmascarante apropiado, un ligando auxiliar que forma preferentemente complejos muy estables con el ion que podría interferir[7]. Así, es habitual usar el ion cianuro como agente enmascarante para posibilitar la valoración de los iones magnesio y calcio en presencia de otros, como cadmio, cobalto, cobre, níquel, zinc y paladio. Éstos forman complejos con el cianuro suficientemente estables para evitar su reacción con el EDTA. En el Recuadro 17.6 se ilustra cómo se usan los agentes enmascarantes y desenmascarantes para mejorar la selectividad de las reacciones de EDTA.

RECUADRO 17.6

Cómo usar los agentes enmascarantes y desenmascarantes para mejorar la selectividad de las valoraciones con EDTA

El plomo, magnesio y zinc se determinan en una misma muestra mediante dos valoraciones con un patrón de EDTA y una con un patrón de Mg^{2+}. La muestra se trata primero con exceso de NaCN, que enmascara al Zn^{2+} e impide su reacción con el EDTA:

$$Zn^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-}$$

El Pb^{2+} y Mg^{2+} se valoran entonces con el patrón de EDTA. Después de alcanzado el punto de equivalencia, se agrega una disolución del complejante BAL (2-3-dimercapto-1-propanol, $CH_2SHCHSHCH_2OH$), que escribimos como $R(SH)_2$. Este ligando bidentado reacciona selectivamente y forma con el Pb^{2+} un complejo mucho más estable que el PbY^{2-}:

$$PbY^{2-} + 2R(SH)_2 \rightarrow Pb(RS)_2 + 2H^+ + Y^{4-}$$

Posteriormente, el Y^{4-} liberado se valora con una disolución patrón de Mg^{2+}. Por último, se desenmascara el zinc al añadir formaldehído:

$$Zn(CN)_4^{2-} + 4HCHO + 4H_2O \rightarrow Zn^{2+} + 4HOCH_2CN + 4OH^-$$

Finalmente, el Zn^{2+} liberado se valora con la disolución patrón de EDTA.

[7] Véase más información en D. D. Perrin, *Masking and Demasking of Chemical Reactions*. Nueva York: Wiley-Interscience, 1970; J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, pp. 3.92-3.111. Nueva York: McGraw-Hill, 1995.

Suponga que la valoración inicial de Mg^{2+} y Pb^{2+} requiere 42.22 mL de EDTA 0.02064 M. La valoración de Y^{4-} que libera el BAL consumió 19.35 mL de Mg^{2+} 0.007657 M. Después de agregar el formaldehído, el Zn^{2+} liberado se tituló con 28.63 mL de EDTA. Calcule el porcentaje de los tres elementos si se usa una muestra de 0.4085 g.

La valoración inicial revela el número de milimoles de Pb^{2+} y Mg^{2+}. Es decir,

$$\text{mmol } (Pb^{2} + Mg^{2+}) = 42.22 \times 0.02064 = 0.87142$$

La segunda valoración indica el número de milimoles de Pb^{2+}. Así,

$$\text{mmol } Pb^{2+} = 19.35 \times 0.007657 = 0.14816$$

$$\text{mmol } Mg^{2+} = 0.87142 - 0.14816 = 0.72326$$

Por último, de la tercera valoración se obtiene

$$\text{mmol } Zn^{2+} = 28.63 \times 0.02064 = 0.59092$$

Para calcular los porcentajes, se escriben las ecuaciones siguientes:

$$\frac{0.014816 \cancel{\text{mmol Pb}} \times 0.2075 \text{ g Pb}/\cancel{\text{mmol Pb}}}{0.4085 \text{ g de muestra}} \times 100\% = 7.515\% \text{ Pb}$$

$$\frac{0.72326 \cancel{\text{mmol Mg}} \times 0.024305 \text{ g Mg}/\cancel{\text{mmol Mg}}}{0.4085 \text{ g de muestra}} \times 100\% = 4.303\% \text{ Mg}$$

$$\frac{0.59095 \cancel{\text{mmol Zn}} \times 0.06539 \text{ g Zn}/\cancel{\text{mmol Zn}}}{0.4085 \text{ g de muestra}} \times 100\% = 9.459\% \text{ Zn}$$

17D.9. Determinación de la dureza del agua

Tradicionalmente, la «dureza» del agua se definía en función de la capacidad de los cationes presentes en el agua para sustituir a los iones sodio o potasio de los jabones y formar productos poco solubles que causan depósitos sólidos en los lavabos o en las tuberías. Muchos cationes de cargas múltiples comparten esta indeseable propiedad. Sin embargo, la concentración de iones calcio y magnesio en el agua natural excede con mucho la de cualquier otro ion metálico. Por consiguiente, la dureza se expresa ahora según la concentración de carbonato de calcio que es equivalente a la concentración total de todos los cationes multivalentes en una muestra.

El agua dura contiene calcio, magnesio e iones de metales pesados que forman precipitados con el jabón (no así con los detergentes).

La determinación de la dureza es una prueba analítica útil, que mide la calidad del agua para usos doméstico e industrial. Es una prueba de importancia para la industria, ya que al calentar el agua dura precipita el carbonato de calcio, el cual ocluye calderas y tuberías.

Habitualmente, la dureza del agua se determina mediante una valoración con EDTA después de tamponar la muestra a pH = 10. El magnesio, que forma con el EDTA los complejos menos estables de todos los cationes multivalentes en muestras de agua típicas, no se valora hasta no haber añadido reactivo suficiente para que se formen los complejos con todos los demás cationes de la muestra. Por lo tanto, un indicador de iones magnesio, como la calmagita o negro de eriocromo T, puede servir como indicador en las valoraciones de la dureza del agua. Es frecuente incor-

porar una pequeña concentración del quelato de magnesio-EDTA al tampón o al valorante, a fin de garantizar que los iones magnesio sean suficientes para el funcionamiento apropiado del indicador.

RECUADRO 17.7

Equipos para determinar la dureza del agua

El equipo mediante el cual se determina la dureza del agua en el hogar está disponible en las tiendas que venden ablandadores de agua y accesorios para fontanería. Consisten, por lo general, en un vaso calibrado para que se le vierta un volumen conocido de agua, un paquete que contiene una cantidad apropiada de una mezcla tampón sólida, una disolución indicadora y un frasco de EDTA patrón equipado con un gotero como los empleados para administrar medicamentos. En la Figura 17R.2 se muestra un ejemplo típico. Se cuentan las gotas del reactivo patrón necesarias para que ocurra el cambio de color. Habitualmente, La concentración de la disolución de EDTA es tal que una gota corresponde a un grano (casi 0.065 g) de carbonato de calcio por galón (3.785 L) de agua. Los ablandadores de agua para uso doméstico que aprovechan los procesos de intercambio de iones para eliminar la dureza se describen en el Recuadro 30.2.



Figura 17R.2. Ejemplo característico de equipo para determinar la dureza del agua en el hogar.

TAREA EN LA RED

Diríjase a **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, seleccione Web Works y localice la sección del Capítulo 17, donde encontrará varios vínculos con diversos sitios educativos recomendables que contienen información adicional sobre equilibrios de formación de complejos y valoraciones complexométricas. En varios sitios web se describen experimentos que pueden efectuarse en el laboratorio, basados en métodos de complexométricos. Localice el resumen del ensayo del *Journal of Chemical Education* que versa sobre la determinación del zinc mediante valoración con EDTA. Encuentre el indicador y pH del tampón usados en la valoración. También hay un vínculo con más información sobre química aplicada a sistemas acuosos. Compare algunos de los equilibrios de formación de complejos explicados en esos documentos con los que se estudian en este capítulo.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

17.1. Defina:
*(a) quelato.
(b) agente quelatante tetradentado.
*(c) ligando.
(d) número de coordinación.
*(e) constante de formación condicional.
(f) NTA.
*(g) dureza del agua.
(h) valoración por desplazamiento con EDTA.

17.2. Describa tres métodos generales para efectuar las valoraciones con EDTA. ¿Cuáles son las ventajas de cada uno?

***17.3.** ¿Por qué los ligandos multidentados son preferibles a los monodentados en las valoraciones complexométricas?

17.4. Plantee ecuaciones químicas y expresiones de constantes de equilibrio para la formación sucesiva de:
*(a) $Ni(CN)_4^{2-}$.
(b) $Cd(SCN)_3^-$.

***17.5.** Plantee las fórmulas químicas de los siguientes iones complejos:
(a) hexamminzinc(II).
(b) dicloroargentato.
(c) disulfatocuprato(II).
(d) trioxalatoferrato(III).
(e) hexacianoferrato(II).

17.6. Explique cómo se relacionan las constantes de formación sucesiva y global.

17.7. Formule ecuaciones basadas en las constantes de disociación ácida y $[H^+]$ para el valor alfa más alto de cada uno de los ligandos ácidos débiles siguientes:
(a) acetato (α_1).
(b) tartrato (α_2).
(c) fosfato (α_3).

17.8. Escriba las constantes de formación condicional para complejos 1:1 de Fe(III) con cada uno de los ligandos del Problema 17.7. Exprese las constantes en función del valor α y la constante de formación. Exprese también la constante condicional en términos de concentraciones, como en la Ecuación 17.20.

***17.9.** Describa una constante de formación global condicional para $Fe(Ox)_3^{3-}$ en términos de α_2 del ácido oxálico y el valor β del complejo. También exprese la constante condicional según las concentraciones, como en la Ecuación 17.20.

17.10. Proponga un método complexométrico para determinar los componentes en una disolución que contenga In^{3+}, Zn^{2+} y Mg^{2+}.

***17.11.** Dada una reacción de formación de complejos global $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ con constante de formación global β_n, demuestre la validez de la relación siguiente:

$$\log \beta_n = pM + npL - pML_n$$

17.12. ¿Por qué es frecuente que se agregue una pequeña cantidad de MgY^{2-} a una muestra de agua que se va a valorar para determinar su dureza?

***17.13.** Se prepara una disolución de EDTA disolviendo 3.156 g de $Na_2H_2Y_2 \cdot H_2O$, purificado y desecado, en agua suficiente para obtener 1.000 L. Calcule la concentración molar, entendiendo que el soluto contenía 0.3% de exceso de humedad (vea la página 465).

17.14. Se prepara una disolución disolviendo 3.0 g de $NaH_2Y \cdot 2H_2O$ en aproximadamente 1 L de agua y se estandariza con alícuotas de 50.00 mL de Mg^{2+} 0.004517 M. Se requiere una media de 32.22 mL en las valoraciones. Calcule la concentración molar del EDTA.

17.15. Calcule el volumen de EDTA 0.0500 M necesario para valorar
*(a) 27.16 mL de $Mg(NO_3)_2$ 0.0741 M.
(b) el calcio en 0.1973 g de $CaCO_3$.
*(c) el calcio en un espécimen de 0.5140 g de un mineral con contenido de 81.4% de brushita, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (172.09 g/mol).
(d) el magnesio en una muestra de 0.2222 g del mineral hidromagnesita, $3MgCO_3Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ (365.3 g/mol).
*(e) el calcio y magnesio en una muestra de 0.1414 g con 92.5% de dolomita, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (184.4 g/mol).

17.16. Una disolución contiene 1.694 mg de $CoSO_4$ (155.0 g/mol) por mililitro. Calcule
(a) el volumen de EDTA 0.08640 M necesario para valorar una alícuota de 25.00 mL de esta disolución.
(b) el volumen de Zn^{2+} 0.009450 M necesario para valorar el exceso de reactivo después de la adición de 50.00 mL de EDTA 0.008640 M a una alícuota de 25.00 mL de esta disolución.
(c) el volumen de EDTA 0.008640 M que se precisa para valorar el Zn^{2+} desplazado por el Co^{2+} tras agregar un exceso no medido de ZnY^{2-} a una alícuota de 25.00 mL de la disolución de $CoSO_4$. La reacción es:

$$Co^{2+} + ZnY^{2-} \rightarrow CoY^{2-} + Zn^{2+}$$

***17.17.** El zinc en una muestra de 0.7162 g de talco para los pies se valora con 21.27 mL de EDTA 0.01645 M. Calcule el porcentaje de zinc en esta muestra.

17.18. El revestimiento de cromo de una superficie de 3.00 × 4.00 cm se disuelve en HCl. Se ajusta debidamente el pH, después de lo cual se agregan 15.00 mL de EDTA 0.01768 M. El exceso de reactivo precisa de 4.30 mL de Cu^{2+} 0.008120 M en una valo-

ración por retroceso. Calcule el peso medio del cromo en cada centímetro cuadrado de superficie.

*17.19. El talio en una muestra de 9.76 g de rodenticida se oxida hasta un estado trivalente, y se trata con un exceso no medido de disolución de Mg/EDTA. La reacción es:

$$Tl^{3+} + MgY^{2-} \rightarrow TlY^{-} + Mg^{2+}$$

La valoración del Mg^{2+} liberado requiere 13.34 mL de EDTA 0.03560 M. Calcule el porcentaje de Tl_2SO_4 (504.8 g/mol) en la muestra.

17.20. Se prepara una disolución de EDTA disolviendo alrededor de 4 g de la sal disódica en 1 L de agua aproximadamente. Se requieren, de media, 42.35 mL de esta disolución para valorar alícuotas de 50.00 mL de un patrón que contiene 0.7682 g de $MgCO_3$ por litro. La valoración de una muestra de 25.00 mL de agua mineral con pH = 10 precisa 18.81 mL de la disolución de EDTA. Una alícuota de 50.00 mL de agua mineral se alcaliniza fuertemente hasta precipitar el magnesio como $Mg(OH)_2$. La valoración con un indicador específico para el calcio requiere 31.54 mL de la disolución de EDTA. Calcule
(a) la molaridad de la disolución de EDTA.
(b) la concentración de $CaCO_3$ en el agua mineral (ppm).
(c) la concentración de $MgCO_3$ en el agua mineral (ppm).

*17.21. Una alícuota de 50.00 mL de una disolución que contiene Fe(II) y Fe(III) requiere 13.73 mL de EDTA 0.01200 M cuando se valora a pH = 2.0 y 29.62 mL al valorarla a un pH = 6.0. Exprese la concentración de la disolución en partes por millón de cada soluto.

17.22. Una muestra de orina de 24 horas se diluye hasta obtener 2.000 L. Después de tamponar la disolución a pH = 10, se valora una alícuota de 10.00 mL con 27.32 mL de EDTA 0.003960 M. El calcio en una segunda alícuota de 10.00 mL se aísla en la forma de $CaC_2O_4(s)$, se disuelve de nuevo en ácido y se valora con 12.21 mL de la disolución de EDTA. En el supuesto de que los valores normales son 15 a 300 mg de magnesio y 50 a 400 mg de calcio por día, ¿estuvo la muestra dentro de dichos intervalos?

*17.23. Una muestra de 1.509 g de una aleación de plomo y cadmio se disuelve en ácido y se diluye exactamente hasta 250.0 mL en un matraz volumétrico. Una alícuota de 50.00 mL de la disolución diluida se lleva hasta un pH de 10.0 con un tampón de NH_4^+/NH_3; la valoración posterior abarca los dos cationes y requiere 28.89 mL de EDTA 0.06950 M. Una segunda alícuota de 50.00 mL se lleva hasta pH = 10.0 con un tampón de HCN/NaCN, lo cual también sirve para enmascarar el Cd^{2+}. Se necesitan 11.56 mL de la disolución de EDTA para valorar el Pb^{2+}. Calcule los porcentajes de plomo y cadmio en la muestra.

17.24. Una muestra de 0.6004 g de tubo condensador de Ni/Cu se disuelve en ácido y se diluye hasta 100.0 mL en un matraz volumétrico. La valoración de ambos cationes en una alícuota de 25.00 mL de esta disolución requiere 45.81 mL de EDTA 0.05285 M. Se agregan ácido mercaptoacético y NH_3; la producción del complejo de cobre con el primero origina la liberación de una cantidad equivalente de EDTA, que requiere una valoración de 22.85 mL con Mg^{2+} 0.07238 M. Calcule los porcentajes de cobre y níquel en la aleación.

*17.25. La calamina, que se usa para el alivio de irritaciones de la piel, es una mezcla de óxidos de Zn y Fe. Una muestra de 1.022 g de calamina desecada se disuelve en ácido y se diluye hasta 250.0 mL. Se agrega fluoruro de potasio a una alícuota de 10.00 mL de la disolución diluida para enmascarar el hierro. Después del ajuste apropiado del pH, el Zn^{2+} consume 38.71 mL de EDTA 0.01294 M. Una segunda alícuota de 50.00 mL se tampona de forma adecuada y se valora con 2.40 mL de disolución ZnY^{2-} 0.002727 M:

$$Fe^{3+} + ZnY^{2-} \rightarrow FeY^{-} + Zn^{2+}$$

Calcule los porcentajes de ZnO y Fe_2O_3 de la muestra.

17.26. Una muestra de 3.650 g que contiene bromato y bromuro se disuelve en agua suficiente hasta obtener 250.0 mL. Después de acidular, se agrega nitrato de plata a una alícuota de 25.00 mL para precipitar el AgBr, el cual se filtra, lava y disuelve de nuevo en una disolución amoniacal de tetracianoniquelato(II) potásico:

$$Ni(CN)_4^{2-} + 2AgBr(s) \rightarrow 2Ag(CN)_2^{-} + Ni^{2+} + 2Br^{-}$$

Los iones níquel liberados requieren 26.73 mL de EDTA 0.02089 M. El bromato se reduce a bromuro con arsénico(III) en una alícuota de 10.00 mL antes de agregar nitrato de plata. Se usa el mismo procedimiento y los iones níquel liberados se valoran con 21.94 mL de la disolución de EDTA. Calcule los porcentajes de NaBr y $NaBrO_3$ de la muestra.

*17.27. Los iones potasio en una muestra de 250.0 mL de agua mineral se precipitan con tetrafenilborato sódico:

$$K^{+} + B(C_6H_5)_4^{-} \rightarrow KB(C_6H_5)_4(s)$$

El precipitado se filtra, lava y se redisuelve en un disolvente orgánico. Se agrega un exceso de quelato de mercurio(II)/EDTA:

$$4HgY^{2-} + B(C_6H_4)_4^{-} + 4H_2O \rightarrow$$
$$H_3BO_3 + 4C_6H_5Hg^{+} + 4HY^{3-} + OH^{-}$$

El EDTA liberado se valora con 29.64 mL de Mg^{2+} 0.05581 M. Calcule la concentración de iones potasio en partes por millón.

17.28. El Chromel es una aleación de níquel, hierro y cromo. Una muestra de 0.6472 g se disuelve y diluye hasta 250.0 mL. Cuando una alícuota de 50.00 mL de EDTA 0.05182 M se mezcla con igual volumen de la muestra diluida, se forman quelatos de los tres iones y se requieren 5.11 mL de cobre(II) 0.06241 M en una valoración por retroceso. El cromo de una segunda alícuota de 50.0 mL se enmascara mediante la adición de hexametilentetramina; la valoración del hierro y níquel precisa 36.28 mL de EDTA 0.05182 M. El hierro y cromo se enmascaran con pirofosfato en una tercera alícuota de 50.0 mL y el níquel se valora con 25.91 mL de la disolución de EDTA. Calcule los porcentajes de níquel, cromo e hierro en la aleación.

*17.29. Una muestra de 0.3284 g de latón (que contiene plomo, zinc, cobre y estaño) se disuelve en ácido nítrico. El $SnO_2 \cdot 4H_2O$ apenas soluble se elimina mediante filtración y el filtrado combinado y los lavados se diluyen de nuevo hasta 500.0 mL. Posteriormente, una alícuota de 10.0 mL se tampona adecuadamente; la valoración del plomo, zinc y cobre en esta alícuota requiere 37.56 mL de EDTA 0.002500 M. El cobre en una alícuota de 25.00 mL se enmascara con tiosulfato y, luego, se valoran el plomo y zinc con 27.67 mL de la disolución de EDTA. El ion cianuro se utiliza en el enmascaramiento del cobre y zinc en una alícuota de 100 mL, y se necesitan 10.80 mL de la disolución de EDTA para valorar el ion plomo. Determine la composición de la muestra de latón y evalúe el porcentaje del estaño por diferencia.

17.30. Calcule las constantes condicionales de la formación del complejo de Fe^{2+} y EDTA a un pH de (a) 6.0, (b) 8.0 y (c) 10.0.

*17.31. Calcule las constantes condicionales de la formación del complejo de EDTA y Ba^{2+} a un pH de (a) 7.0, (b) 9.0 y (c) 11.0.

17.32. Elabore una curva de valoración de 50.0 mL de Sr^{2+} 0.01000 M con EDTA 0.02000 M en una disolución tamponada a pH = 11.0. Calcule los valores de pSr después de la adición de 0.00, 10.00, 24.00, 24.90, 25.00, 25.10, 26.00 y 30.00 mL del valorante.

17.33. Construya una curva de valoración de 50.00 mL de Fe^{2+} 0.0150 M con EDTA 0.0300 M en una disolución tamponada a pH = 7.0. Calcule los valores de pFe después de la adición de 0.00, 10.00, 24.00, 24.90, 25.00, 25.10, 26.00 y 30.00 mL del valorante.

17.34. La valoración de Ca^{2+} y Mg^{2+} en una muestra de 50.00 mL de agua dura requiere 23.65 mL de EDTA 0.01205 M. Una segunda alícuota de 50.00 mL se alcaliniza intensamente con NaOH precipitando el Mg^{2+} en forma de $Mg(OH)_2(s)$. El líquido sobrenadante se valora con 14.53 mL de la disolución de EDTA. Calcule:

(a) La dureza total de la muestra de agua, expresada en partes por millón de $CaCO_3$.

*(b) La concentración de $CaCO_3$ (ppm) de la muestra.

(c) La concentración de $MgCO_3$ (ppm) de la muestra.

17.35. **Problema de alto grado de dificultad.** El sulfuro de zinc, ZnS, es muy poco soluble en muchas circunstancias. El Zn^{2+} forma cuatro complejos con el amoniaco: $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)_3^{2+}$ y $Zn(NH_3)_4^{2+}$. El amoniaco es, por supuesto, un álcali, mientras que el S^{2-} es el anión del ácido diprótico débil H_2S. Determine la solubilidad molar del sulfuro de zinc en:

(a) Agua a pH = 7.0.

(b) Una disolución que contenga NH_3 0.100 M.

(c) Un tampón amoniaco/amonio a pH = 9.00 y concentración total de NH_3/NH_4^+ de 0.100 M.

(d) La misma disolución que en el apartado anterior, pero que también contiene EDTA 0.100 M.

(e) Use un buscador y localice una hoja de datos de seguridad de material (Materials Safety Data Sheet, MSDS) del ZnS. Determine qué riesgos entraña dicha sustancia para la salud.

(f) Determine si existe un pigmento fosforescente que contenga ZnS. ¿Cuál es el factor que activa al pigmento para que «brille en la oscuridad»?

(g) Determine qué uso tiene el ZnS en la fabricación de componentes ópticos. ¿Por qué es útil el ZnS en dichos componentes?

PARTE IV

Métodos electroquímicos

CAPÍTULO 18

Introducción a la electroquímica

Desde los primeros días de la ciencia experimental, estudiosos como Galvani, Volta y Cavendish se dieron cuenta de que la electricidad interactúa de maneras interesantes e importantes con los tejidos animales. La carga eléctrica hace que los músculos se contraigan, por ejemplo. Tal vez lo más sorprendente es que algunos animales como el torpedo (que aparece en la foto) *producen* carga por medios fisiológicos. Más de 50 mil millones de terminales nerviosas de las «alas» planas del torpedo a los lados derecho e izquierdo, rápidamente emiten acetilcolina en la parte inferior de las membranas ubicadas en las alas. La acetilcolina origina iones de sodio que salen a través de las membranas, lo que genera una rápida separación de la carga y la correspondiente diferencia de potencial, o voltaje, a través de la membrana[1]. La diferencia de potencial produce entonces una corriente eléctrica de varios amperios en el agua de mar circundante, lo que puede utilizar para aturdir o matar a la presa, detectar y protegerse de los enemigos o navegar. Los dispositivos naturales para separar la carga y crear diferencia de potencial eléctrico son relativamente escasos, pero los humanos han aprendido a separar la carga mecánicamente, metalúrgicamente y químicamente para crear celdas, baterías y otros útiles dispositivos para almacenar carga.



© Jeffrey L. Rotman/Corbis

Ahora se estudiarán diversos métodos analíticos que se basan en reacciones de oxidación/reducción. Estos métodos, que se describieron en los Capítulos del 18 al 23, comprenden valoraciones, potenciometrías, culombimetrías, electrogravimetrías y voltametrías de oxidación/reducción. En este capítulo se presentan los conocimientos básicos de electroquímica necesarios para entender los principios en que se basan estos procedimientos.

18A CARACTERIZACIÓN DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN/REDUCCIÓN

En una **reacción de oxidación/reducción**, los electrones se transfieren de un reactivo a otro. Un ejemplo es la oxidación de los iones de hierro(II) por medio de iones de cerio(IV). La reacción se describe por medio de la ecuación

> Las reacciones de **oxidación/reducción** a veces se llaman reacciones **redox**.

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+} \tag{18.1}$$

En esta reacción, un electrón es transferido desde el Fe^{2+} al Ce^{4+} para formar iones Ce^{3+} y Fe^{3+}. Una sustancia que tiene una fuerte afinidad por los electrones, como es el caso de Ce^{4+}, se conoce como **agente oxidante**, u **oxidante**. Un **agente re-**

> Un **agente redutor** es un donador de electrones. Un **agente oxidante** es un aceptor de electrones.

[1] Y. Dunant y M. Israel, *Sci. Am.*, **1985**, *252*, 58.

ductor, o **reductor**, es una especie, como el Fe^{2+}, que fácilmente done electrones a otras especies. Para describir el comportamiento químico representado por la Ecuación 18.1, se dice que el Fe^{2+} es oxidado por el Ce^{4+}; de forma similar, el Ce^{4+} es reducido por el Fe^{2+}.

Se puede dividir cualquier ecuación de oxidación/reducción en dos semirreacciones que muestran qué especies ganan electrones y cuáles los pierden. Por ejemplo, la Ecuación 18.1 es la suma de dos semirreacciones

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad \text{(reducción de } Ce^{4+}\text{)}$$

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \qquad \text{(oxidación de } Fe^{2+}\text{)}$$

► Es importante entender que mientras fácilmente se puede escribir una ecuación para una semirreacción en la cual los electrones son consumidos o generados, no se puede observar experimentalmente una semirreacción aislada puesto que siempre debe haber una segunda semirreacción que sirva como fuente de electrones o un recipiente de electrones; o sea, que una semirreacción individual es un concepto teórico.

Las reglas para ajustar las semirreacciones (véase el Recuadro 18.1) son las mismas que para los demás tipos de reacciones; o sea, el número de átomos de cada elemento así como la carga neta de cada lado de la ecuación deben ser iguales. Por lo tanto, para la oxidación del Fe^{2+} por el MnO_4^-, las semirreacciones son

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$5Fe^{2+} \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + 5e^-$$

En la primera reacción, la carga neta del lado izquierdo es $(-1 - 5 + 8) = +2$, que es la misma que la carga del lado derecho. Observe también que se ha multiplicado la segunda reacción por 5 de modo que el número de electrones perdidos por el Fe^{2+} sea igual al número ganado por el MnO_4^-. Se puede escribir una ecuación iónica neta balanceada para la reacción total sumando las dos semirreacciones

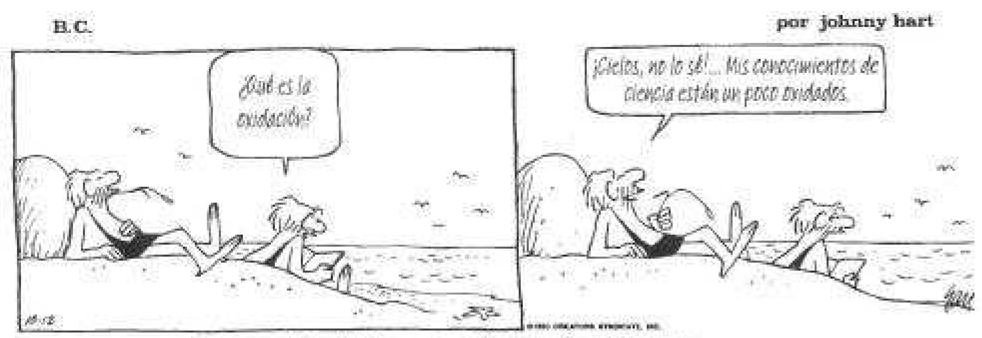
► Recuerde que según el concepto de Brønsted/Lowry, una reacción ácido/base se describe por la ecuación

$$\text{ácido}_1 + \text{base}_2 \rightleftharpoons \text{base}_1 + \text{ácido}_2$$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

18A.1. Comparación de las reacciones redox con las reacciones ácido/base

Las reacciones de oxidación/reducción se pueden visualizar de una manera análoga al concepto de Brønsted-Lowry sobre reacciones ácido/base (véase la Sección 9A.2). Ambas implican la transferencia de una o más partículas cargadas de un donador a



RECUADRO 18.1

Ajuste de ecuaciones redox

Saber cómo ajustar reacciones de oxidación/reducción es esencial para comprender todos los conceptos que se presentan en este capítulo. Aunque probablemente recuerde esta técnica a partir de su curso de química general, se presenta aquí un rápido repaso para recordarle cómo ocurre el proceso. Como ejercicio práctico, complete y ajuste la siguiente ecuación después de añadir H^+, OH^- o H_2O si es necesario.

$$MnO_4^- + NO_2^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + NO_3^-$$

Primero, se escriben y ajustan las dos semirreacciones implicadas. Para MnO_4^- se escribe

$$MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$$

A cuenta de los 4 átomos de oxígeno del lado izquierdo de la ecuación, se añade $4H_2O$ en el lado derecho de la ecuación, lo que significa que se proporciona $8H^+$ del lado izquierdo:

$$MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

Para ajustar la carga, hay que añadir 5 electrones al lado izquierdo de la ecuación. Por lo tanto,

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

Para la otra semirreacción,

$$NO_2^- \rightleftharpoons NO_3^-$$

se añade una molécula de H_2O al lado izquierdo de la ecuación para suministrar el oxígeno necesario y $2H^+$ del lado derecho para balancear el hidrógeno:

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 2H^+$$

Luego se agregan dos electrones al lado derecho para balancear la carga:

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 2H^+ + 2e^-$$

Antes de combinar las dos ecuaciones, se debe multiplicar la primera por 2 y la segunda por 5 de modo que el número de electrones perdidos sea igual al número de electrones ganados. Cuando se suman las dos semirreacciones se obtiene

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- + 5NO_2^- + 5H_2O \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5NO_3^- + 10H^+ + 10e^-$$

que luego se arregla para obtener la ecuación ajustada

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5NO_2^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$



Figura 18.1. Fotografía de un «árbol de plata».

un aceptor —las partículas son electrones en la oxidación/reducción y protones en la neutralización—. Cuando un ácido dona un protón, se vuelve una base conjugada que es capaz de aceptar un protón. Por analogía, cuando un agente reductor dona un electrón, se vuelve un agente oxidante que puede aceptar un electrón. Este producto se podría llamar un oxidante conjugado, pero esa terminología se usa pocas veces, o casi nunca. Con esta idea en mente, se puede escribir una ecuación generalizada para una reacción redox como

$$A_{red} + B_{ox} \rightleftharpoons A_{ox} + B_{red} \tag{18.2}$$

Aquí, B_{ox}, la forma oxidada de la especie B, acepta electrones de A_{red} para formar el nuevo reductor, B_{red}. Al mismo tiempo, el reductor A_{red}, habiendo entregado electrones, se vuelve un agente oxidante, A_{ox}. Si sabemos a partir de la evidencia química que el equilibrio en la Ecuación 18.2 está desplazado a la derecha, podemos establecer que B_{ox} es un mejor aceptor de electrones (un oxidante más fuerte) que A_{ox}. Más aún, A_{red} es un donador de electrones más eficaz (mejor reductor) que B_{red}.

EJEMPLO 18.1

Las siguientes reacciones son espontáneas y, por lo tanto, evolucionan hacia la derecha como aquí se muestra:

$$2H^+ + Cd(s) \rightleftharpoons H_2 + Cd^{2+}$$

$$2Ag^+ + H_2(g) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2H^+$$

$$Cd^{2+} + Zn(s) \rightleftharpoons Cd(s) + Zn^{2+}$$

Independientemente de la fuerza de H^+, Ag^+, Cd^{2+} y Zn^{2+}, ¿se puede deducir si son aceptores de electrones (o agentes oxidantes)?

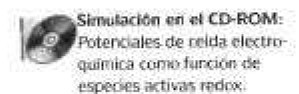
La segunda reacción establece que Ag^+ es un aceptor de electrones más eficaz que el H^+; la primera reacción demuestra que H^+ es más eficaz que Cd^{2+}. Por último, la tercera ecuación muestra que el Cd^{2+} es más eficaz que el Zn^{2+}. Por lo tanto, el orden de la fuerza oxidante es $Ag^+ > H^+ > Cd^{2+} > Zn^{2+}$.

18A.2. Reacción de oxidación/reducción en celdas electroquímicas

► Para tener un ejemplo interesante de esta reacción, sumerja una pieza de cobre en una solución de nitrato de plata. El resultado es la deposición de plata sobre el cobre en forma de un «árbol de plata». Observe la Figura 18.1 y la lámina de color 9.

Muchas reacciones de oxidación/reducción se pueden llevar a cabo en cualquiera de dos formas que son físicamente bastante diferentes. En una, la reacción se desarrolla colocando el oxidante y el reductor en contacto directo en un recipiente adecuado. En la segunda, la reacción se lleva a cabo en una celda electroquímica en la cual los reactivos no se ponen directamente en contacto uno con el otro. Un maravilloso ejemplo del contacto directo es el famoso experimento del «árbol de plata», en el cual una pieza de cobre se sumerge en una solución de nitrato de plata (Figura 18.1). Los iones de plata emigran hacia el metal y se reducen:

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$



Simulación en el CD-ROM: Potenciales de celda electroquímica como función de especies activas redox.

Al mismo tiempo, una cantidad equivalente de cobre es oxidada:

$$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$$

Al multiplicar la semirreacción de la plata por dos y sumar las reacciones, obtenemos una ecuación iónica neta para el proceso total.

$$2Ag^{+} + Cu(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + Cu^{2+} \tag{18.3}$$

Un aspecto característico de las reacciones de oxidación/reducción es que la transferencia de electrones —y por lo tanto una reacción neta idéntica— con frecuencia se puede obtener en una **celda electroquímica**, en la cual el agente oxidante y el agente reductor están separados físicamente entre sí. La Figura 18.2a muestra tal disposición. Observe que un **puente salino** aísla los reactivos pero mantiene el contacto eléctrico entre las dos mitades de la celda. Cuando un voltímetro de alta resistencia interna se conecta como se muestra, o los electrodos no están conectados externamente, se dice que la celda está en **circuito abierto** y entrega el potencial de celda total. Cuando el circuito se abre, no se presenta una reacción neta en la celda, aunque se mostrará que la celda tiene el **potencial** para realizar trabajo. El voltímetro mide la diferencia de potencial o **voltaje**, entre los dos electrodos en cualquier instante. Este voltaje es una medida de la tendencia de la reacción de la celda para avanzar hacia el equilibrio.

◄ Los puentes salinos se utilizan ampliamente en electroquímica para evitar que se mezclen los contenidos de las dos soluciones electrolíticas que forman las celdas electroquímicas. Comúnmente, los dos extremos del puente están ajustados con discos de vidrio poroso u otros materiales porosos para evitar que el líquido pase de una parte de la celda a la otra por efecto sifón.

En la Figura 18.2b, la celda se conecta de modo que los electrones puedan pasar a través de un circuito externo de baja resistencia. La energía potencial de la celda ahora se convierte en energía eléctrica para encender una bombilla, hacer funcionar un motor, o realizar algún otro tipo de trabajo eléctrico. En la celda de la Figura 18.2b, el cobre metálico es oxidado en el electrodo de la izquierda, los iones de plata son reducidos en el electrodo de la derecha y los electrones fluyen a través del circuito externo hacia el electrodo de plata. A medida que la reacción avanza, el potencial de la celda, que inicialmente cuando el circuito está abierto es 0.412 V, disminuye continuamente y se aproxima a cero mientras la reacción total se aproxima al equilibrio. Cuando la celda está en equilibrio, ambas semirreacciones de la celda ocurren a la misma velocidad y en la misma proporción y el voltaje de la celda es cero. Una celda con voltaje cero no realiza trabajo, como lo puede atestiguar alguien que encuentra una batería «muerta» en una linterna o en un computador personal.

◄ Cuando las soluciones de $CuSO_4$ y la de $AgNO_3$ son 0.0200 M, la celda desarrolla un potencial de 0.412 V, como muestra la Figura 18.2a.

◄ La expresión de la constante de equilibrio para la reacción mostrada en la Ecuación 18.3 es

$$K_{eq} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^{+}]^2} = 4.1 \times 10^{15} \tag{18.4}$$

Esta expresión se aplica cuando la reacción ocurre directamente entre reactivos o dentro de una celda electroquímica.

Cuando se alcanza el voltaje cero en la celda de la Figura 18.2b, las concentraciones de los iones Cu(II) y Ag(I) tendrán valores que satisfacen la expresión de la constante de equilibrio mostrada en la Ecuación 18.4. En este punto, no se presentará ningún flujo neto de electrones. *Es importante reconocer que la reacción total y su posición de equilibrio son totalmente independientes de la forma en que se lleva a cabo la reacción*, bien sea por reacción directa en una solución o por reacción indirecta en una celda electroquímica.

18B CELDAS ELECTROQUÍMICAS

◄ En el equilibrio, las dos semirreacciones en una celda continúan, pero sus velocidades se igualan.

Se puede estudiar convenientemente el equilibrio de oxidación/reducción midiendo los potenciales de las celdas electroquímicas en las cuales participan las dos semirreacciones que alcanzan el equilibrio. Por esta razón, deben considerarse algunas características de las celdas electroquímicas.

Una celda electroquímica consta de dos conductores llamados **electrodos**, cada uno de los cuales está sumergido en una solución electrolítica. En la mayoría de las celdas que interesarán, las soluciones que rodean los dos electrodos son diferentes y deben estar separadas para evitar la reacción directa entre los reactivos. La forma más común de evitar que se mezclen es insertar un puente salino entre las soluciones, como el que muestra la Figura 18.2. La conducción de electricidad de una solución electrolítica a la otra se presenta entonces debido a la migración de iones de potasio en el puente en una dirección y de iones cloruro en la otra. Sin embargo, se evita el contacto directo entre el metal cobre y los iones de plata.

Los electrodos en algunas celdas comparten un electrolito común; éstas se conocen como **celdas sin contacto líquido**. Un ejemplo de dicha celda se muestra en la Figura 19.2 y en el Ejemplo 19.7.

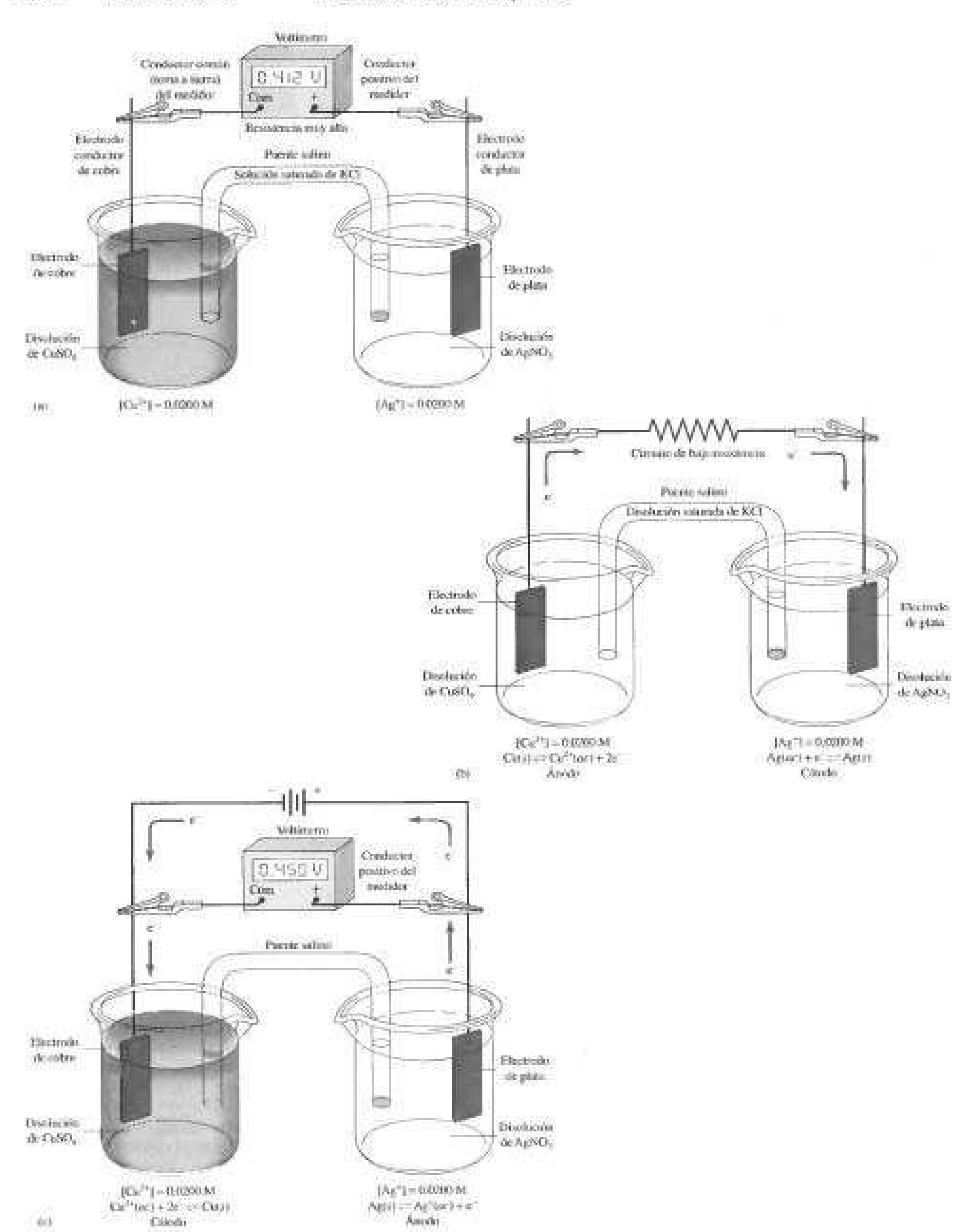


Figura 18.2. (a) Una celda galvánica a circuito abierto; (b) una celda galvánica realizando trabajo; (c) una celda electrónica.

18B.1. Cátodos y ánodos

El **cátodo** de una celda electroquímica es el electrodo en el cual ocurre la reducción. El **ánodo** es el electrodo en el cual ocurre la oxidación.

Entre los ejemplos de reacciones catódicas típicas se encuentran

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$
$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$
$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$$

Podemos hacer que se presente una reacción deseada aplicando un potencial adecuado a un electrodo hecho de un material no reactivo como el platino. Observe que la reducción de NO_3^- en la tercera reacción indica que los aniones pueden emigrar hacia un cátodo y ser reducidos.

Entre las reacciones anódicas típicas se encuentran

$$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$$
$$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2e^-$$
$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$$

La primera reacción requiere un ánodo de cobre, pero las otras dos pueden ocurrir en la superficie de un electrodo de platino inerte.

Un **cátodo** es un electrodo donde se presenta la reducción. Un **ánodo** es un electrodo donde se presenta la oxidación.

◄ La reacción $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ se presenta en un cátodo cuando una disolución acuosa contiene especies que no se reducen fácilmente.

◄ La semirreacción Fe^{2+}/Fe^{3+} puede parecer un poco extraña porque un catión en vez de un anión migra hacia el ánodo y entrega un electrón. La oxidación de un catión en un ánodo o la reducción de un anión en un cátodo es un proceso relativamente común.

18B.2. Tipos de celdas electroquímicas

Las celdas electroquímicas pueden ser galvánicas o electrolíticas. También se pueden clasificar como reversibles o irreversibles.

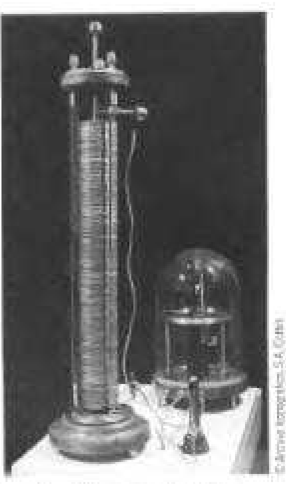
Las **celdas galvánicas** o **voltaicas**, almacenan energía eléctrica. Las **baterías** generalmente están hechas de varias celdas de ese tipo, conectadas en serie para producir voltajes más altos que lo que puede producir una sola celda. Las reacciones en los dos electrodos de tales celdas tienden a ocurrir espontáneamente y producen un flujo de electrones que va del ánodo al cátodo por un conductor externo. La celda que aparece en la Figura 18.2a es una celda galvánica que desarrolla un potencial de aproximadamente 0.412 V cuando no se extrae corriente de ella. El electrodo de plata es positivo con respecto al electrodo de cobre en esta celda. El electrodo de cobre, que es negativo con respecto al electrodo de plata, es una fuente potencial de electrones hacia el circuito externo cuando la celda se descarga. La celda de la Figura 18.2b es la misma celda galvánica, pero ahora bajo descarga, de modo que los electrones se mueven a través de un circuito externo desde el electrodo de cobre hacia el electrodo de plata. Mientras se está descargando, el electrodo de plata es el *cátodo*, puesto que la reducción del Ag^+ se presenta aquí. El electrodo de cobre es el *ánodo*, puesto que la oxidación del $Cu(s)$ se presenta en este electrodo. Las celdas galvánicas funcionan espontáneamente y la reacción neta durante la descarga se conoce como **reacción de celda espontánea**. Para la celda de la Figura 18.2b, la reacción de celda espontánea viene dada por la Ecuación 18.3 —o sea, $2Ag^+ + Cu(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + Cu^{2+}$.

Una **celda electrolítica**, en contraste con una celda voltaica, requiere una fuente externa de energía eléctrica para funcionar. La celda de este tipo puede operar electrolíticamente conectando el terminal positivo de una fuente de voltaje externa con

◄ La reacción $2H_2O \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ se presenta en un ánodo cuando una disolución acuosa no contiene otras especies que se oxiden fácilmente.

◄ Tanto para las celdas galvánicas como para las electrolíticas, recuerde que (1) la reducción siempre se lleva a cabo en el cátodo y (2) la oxidación siempre ocurre en el ánodo. Sin embargo, el cátodo en una celda galvánica se convierte en el ánodo cuando la celda funciona electrolíticamente.





Alessandro Volta (1745-1827), físico italiano, fue el inventor de la primera batería, la llamada pila voltaica (mostrada a la derecha). Consta de discos alternos de cobre y zinc separados entre sí por discos de cartón humedecido con una disolución salina. En honor de sus múltiples contribuciones a la ciencia eléctrica, la unidad de la diferencia de potencial se conoce como voltio. En realidad, actualmente usamos el término cantidad de voltaje en vez de diferencia de potencial.

un potencial algo mayor de 0.412 V con el electrodo de plata y el terminal negativo de la fuente con el electrodo de cobre, como muestra la Figura 18.2c. Puesto que el terminal negativo de la fuente de voltaje externo es rico en electrones, estos electrones fluyen desde este terminal hacia el electrodo de cobre, donde sucede la reducción del Cu^{2+} a $Cu(s)$. La corriente se mantiene debido a la oxidación de $Ag(s)$ a Ag^{+} en el electrodo de la derecha, produciendo electrones que fluyen hacia el terminal positivo de la fuente de voltaje. Observe que en la celda electrolítica, la dirección de la corriente es inversa con respecto a la de la celda galvánica de la Figura 18.2b, y que las reacciones en los electrodos también son inversas. El electrodo de plata es forzado a convertirse en el *ánodo*, mientras que el electrodo de cobre es forzado a convertirse en el *cátodo*. La reacción neta que ocurre cuando se aplica un voltaje más alto que el voltaje de la celda galvánica, es opuesta a la reacción de celda espontánea. O sea,

$$2Ag(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Ag^{+} + Cu(s)$$

En una **celda reversible**, al invertir la corriente se invierte la reacción de la celda. En una **celda irreversible**, al invertir la corriente se provoca que ocurra una semirreacción diferente en uno o en ambos electrodos.

La celda de la Figura 18.2 es un ejemplo de una celda reversible, en la cual la dirección de la reacción electroquímica se invierte cuando se cambia la dirección del flujo electrónico. Cambiar la dirección de la corriente en una celda irreversible provoca que las semirreacciones sean completamente diferentes en uno o en ambos electrodos. La batería de almacenamiento de plomo ácido de un automóvil es un ejemplo común de celdas reversibles en serie. Cuando la batería se está cargando por el generador o por un cargador externo, sus celdas son electrolíticas. Cuando éste se usa para hacer funcionar los faros, la radio o el encendedor, sus celdas son galvánicas.

RECUADRO 18.2

La pila de gravedad Daniell

La pila de gravedad de Daniell fue una de las primeras celdas galvánicas que tuvo una aplicación práctica. Era utilizada a mediados del siglo XIX para dar energía a sistemas telegráficos de comunicación. Como muestra la Figura 18R.1, el cátodo era una pieza de cobre sumergida en una disolución saturada de sulfato de cobre. Una disolución mucho menos densa de sulfato de zinc diluido formaba una capa en la parte superior del sulfato de cobre, y un electrodo sólido de zinc se colocaba en esta disolución. Las reacciones del electrodo eran

$$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$

Esta celda desarrolla un voltaje inicial de 1.18 V, el cual disminuye gradualmente a medida que la celda se descarga.

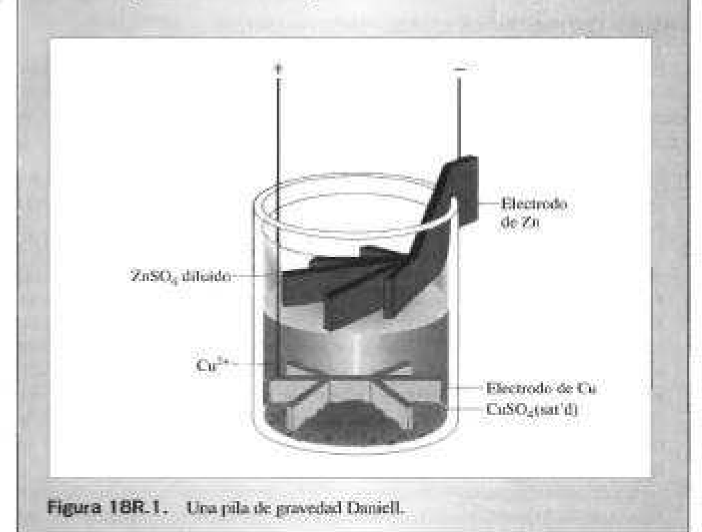


Figura 18R.1. Una pila de gravedad Daniell.

◄ Una pila moderna Daniell aparece en la lámina de color 10.

18B.3. Representación esquemática de celdas

Los químicos frecuentemente utilizan una notación abreviada para describir las celdas electroquímicas. La celda de la Figura 18.2a, por ejemplo, se describe como

$$Cu \mid Cu^{2+}(0.0200 \text{ M}) \parallel Ag^{+}(0.0200 \text{ M}) \mid Ag \qquad (18.5)$$

Por convenio, una sola línea vertical indica un límite de fase, o interfase, a la cual se genera un potencial. Por ejemplo, la primera línea vertical en este esquema indica que un potencial se genera en el límite de fase entre el electrodo de cobre y la disolución de sulfato de cobre. La línea vertical doble representa dos límites de fase, una a cada extremo del puente salino. Un **potencial de contacto-líquido** se desarrolla en cada una de estas interfases. El potencial de contacto resulta de las diferencias de las velocidades

a las cuales migran los iones de los compartimientos de la celda y del puente salino a través de las interfases. Un potencial de contacto-líquido puede alcanzar hasta varios cientos de voltios pero puede ser tan pequeño que sea insignificante si el electrolito del puente salino tiene un anión y un catión que migran a una velocidad parecida. Una disolución saturada de cloruro de potasio, KCl, es un electrolito que se utiliza comúnmente; puede reducir el potencial de contacto hasta unos cuantos milivoltios o menos. Para nuestros fines, despreciaremos la contribución de los potenciales contacto-líquido respecto al potencial total de la celda. Hay también varios ejemplos de celdas que no tienen contacto líquido y, por lo tanto, no requieren de un puente salino.

Una forma alternativa de escribir la celda mostrada en la Figura 18.2a es

$$Cu\,|\,CuSO_4(0.0200\ M)\,\|\,AgNO_3(0.0200\ M)\,|\,Ag$$

Aquí se indican los compuestos utilizados para preparar la celda en vez de los participantes activos en las semirreacciones de celda.

18B.4. Corrientes en celdas electroquímicas

La Figura 18.3 muestra el movimiento de diversos portadores de carga en una celda galvánica durante la descarga. Los electrodos están conectados con un alambre de modo que se lleve a cabo la reacción de celda espontánea. La carga es transportada a través de dicha celda electroquímica mediante tres mecanismos:

► En una celda, la electricidad se transmite por el movimiento de iones. Participan tanto los aniones como los cationes.

1. Los electrones llevan la carga entre electrodos así como el conductor externo. Observe que por convenio, la corriente, que normalmente se indica por el símbolo I, es opuesta en dirección al flujo electrónico.
2. Los aniones y cationes son los portadores de carga dentro de la celda. En el electrodo de la izquierda, el cobre es oxidado a iones cobre, entregando electrones al electrodo. Como se muestra en la Figura 18.3, los iones de cobre formados se mueven alejándose del electrodo de cobre hacia la disolución, mientras que los aniones, como son los iones sulfato y los iones sulfato ácido, se dirigen hacia el ánodo de cobre. Dentro del puente salino, los iones cloruro migran hacia y dentro del compartimiento de cobre, y los iones de potasio se mueven en dirección opuesta. En el compartimiento de la derecha, los iones de plata se mueven hacia el electrodo de plata, donde son reducidos a plata metálica, y los iones nitrato se mueven alejándose del electrodo hacia la solución.
3. La conducción iónica de la solución va de forma paralela con la conducción electrónica en los electrodos mediante la reacción de reducción en el cátodo y la reacción de oxidación en el ánodo.

El límite de fase entre un electrodo y su solución se conoce como **interfase**.

18C POTENCIALES DE ELECTRODO

La diferencia de potencial que se genera entre los electrodos de la celda de la Figura 18.4A es una medida de la tendencia para que la reacción

$$2Ag(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Ag^{+} + Cu(s)$$

proceda desde un estado de no equilibrio hasta la condición de equilibrio. El potencial de celda E_{celda} se relaciona con la energía libre de la reacción ΔG mediante

$$\Delta G = -nFE_{celda} \tag{18.6}$$

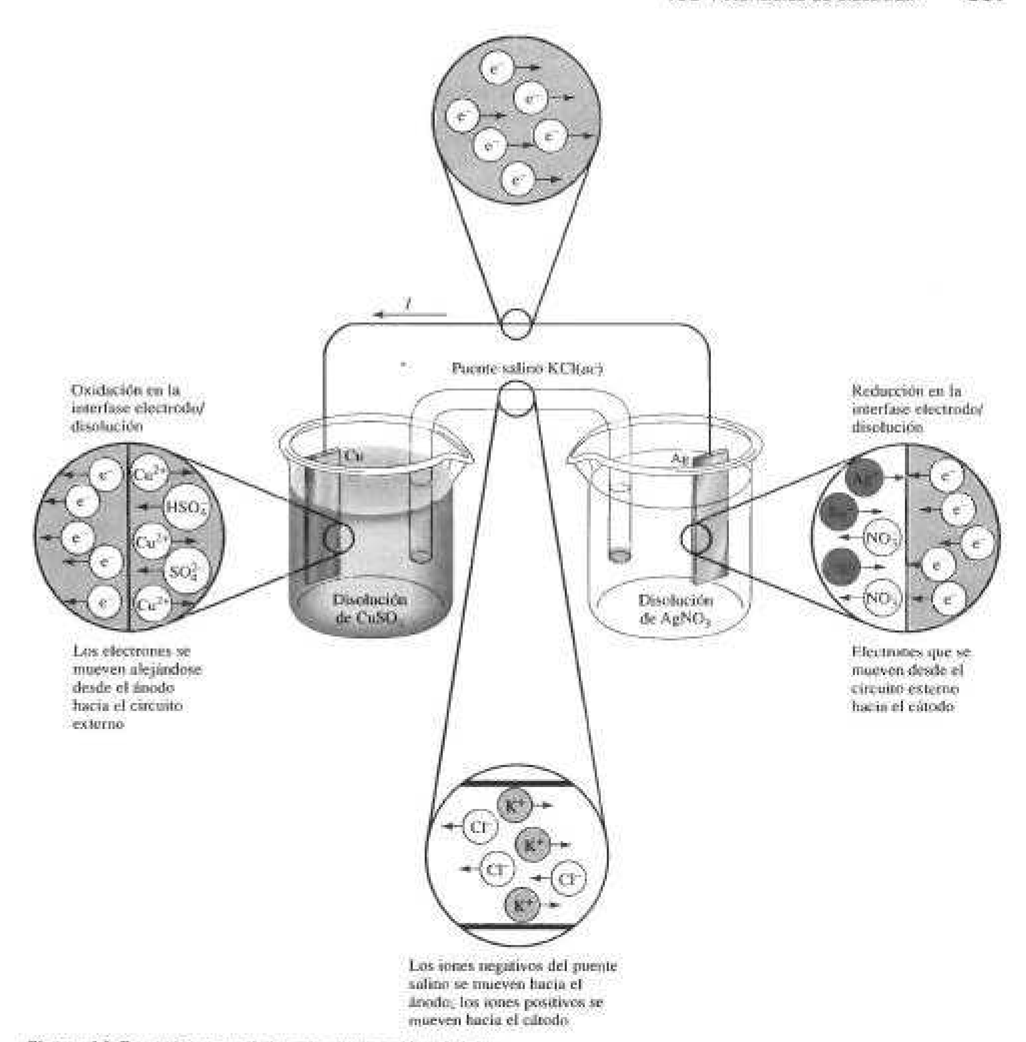


Figura 18.3. Movimiento de la carga en una celda galvánica.

Si los reactivos y productos están en su **estado normal**, el potencial de celda que resulta se llama el **potencial normal o estándar de celda**. Esta última cantidad se relaciona con el cambio de energía libre normal para la reacción y, por lo tanto, con la constante de equilibrio mediante

$$\Delta G^0 = -nFE^0_{\text{celda}} = -RT \ln K_{\text{eq}} \tag{18.7}$$

donde R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

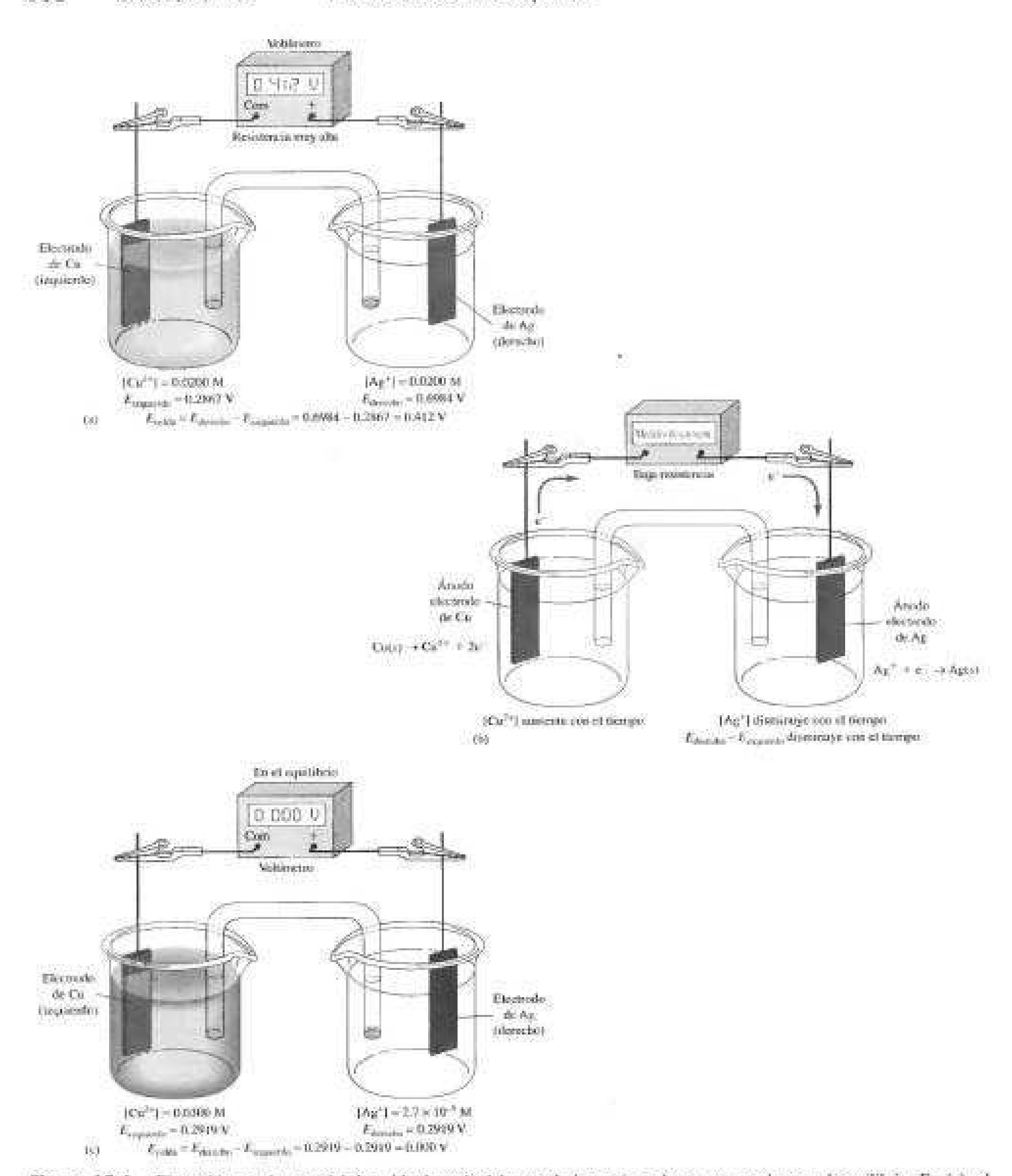


Figura 18.4. El cambio en el potencial de celda después del paso de la corriente hasta que se alcanza el equilibrio. En (a), el voltímetro de alta resistencia evita cualquier flujo de electrones significativo y se mide el potencial de celda del circuito abierto total. Para las concentraciones mostradas esto es +0.412 V. En (b), el voltímetro es reemplazado con un medidor de corriente de baja resistencia y la celda se descarga con el tiempo hasta que finalmente se alcanza el equilibrio. En (c), después de que se alcanza el equilibrio, el potencial de celda se mide de nuevo con un voltímetro y se comprueba que es de 0.000 V. Las concentraciones en la celda ahora son las del equilibrio, como ya se mostró.

18C.1. Convención de signos para potenciales de celda

Cuando consideramos una reacción química normal, hablamos de que la reacción ocurre a partir de los reactivos del lado izquierdo de la flecha hacia los productos que están al lado derecho. Según el convenio de signos adoptado por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), cuando se considera una celda electroquímica y su potencial resultante, también se considera que la reacción ocurre en una cierta dirección. El convenio para las celdas se conoce como **regla de la derecha positiva**; implica que siempre medimos el potencial de las celdas conectando el terminal positivo del voltímetro al electrodo de la derecha en el esquema o en el dibujo de la celda (el electrodo de Ag en la Figura 18.4) y el común, o toma a tierra, que conecta el voltímetro al electrodo de la izquierda (el electrodo de Cu en la Figura 18.4). Si seguimos siempre esta regla, el valor de E_{celda} es una medida de la tendencia de la reacción de celda a ocurrir espontáneamente en la dirección escrita de izquierda a derecha.

$$Cu\,|\,Cu^{2+}(0.0200\text{ M})\,\|\,Ag^{+}(0.0200\text{ M})\,|\,Ag$$

Es decir que la dirección del proceso total tiene al metal Cu que se oxida a Cu^{2+} en el compartimiento de la izquierda y Ag^{+} está reduciéndose a metal Ag en el compartimiento de la derecha. En otras palabras, la reacción que se está considerando es $Cu(s) + 2Ag^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag(s)$.

El estado normal de una sustancia es un estado referencial que nos permite obtener sus valores relativos de cantidades termodinámicas tales como energía libre, actividad, entalpía y entropía. A todas las sustancias se les asigna una actividad unitaria en su estado normal. Para los gases, el estado normal tiene las propiedades de un gas ideal pero a una atmósfera de presión. Por lo tanto, se dice que es un estado *hipotético*. Para líquidos y disolventes puros, los estados patrón son estados *reales* y son las sustancias puras a una temperatura y una presión específica. Para solutos en disolución diluida, el estado normal es un estado hipotético que tiene las propiedades de un soluto diluido infinitamente, pero a la unidad de concentración (molalidad o fracción mol). El estado normal de un sólido es un estado real y es el sólido puro en su forma cristalina más estable.

Implicaciones de la regla de la IUPAC

Hay varias implicaciones en este convenio de signo que pueden no ser obvias. Primero, si el valor medido de E_{celda} es positivo, el electrodo de la derecha es positivo con respecto al electrodo de la izquierda y el cambio de energía libre para la reacción, en la dirección que se está considerando, es negativo de acuerdo con la Ecuación 18.6. Por lo tanto, la reacción en la dirección que se está considerando ocurriría espontáneamente si la celda se pusiera en corto circuito o se conectara a algún dispositivo para realizar trabajos (por ejemplo, encender una bombilla, dar energía a una radio, encender un automóvil). Por otra parte, si E_{celda} es negativo, el electrodo derecho es negativo con respecto al electrodo izquierdo, el cambio de energía libre es positivo y la reacción, en la dirección considerada (oxidación a la izquierda, reducción a la derecha) *no* es la reacción de celda espontánea. Para la celda de la Figura 18.4, $E_{celda} = +0.412$ V, y la oxidación del Cu y la reducción de Ag^{+} ocurren espontáneamente cuando la celda se conecta a un dispositivo que permite hacerlo así.

◄ Los conductores de los voltímetros tienen codificación de color. El conductor positivo es rojo y el conductor común, o tierra, es negro.

La regla de la IUPAC es compatible con los signos que muestran actualmente los electrodos en una celda galvánica. O sea, en la celda Cu/Ag mostrada en la Figura 18.4, el electrodo de Cu se vuelve rico en electrones (negativo) y adquiere la tendencia de que el Cu sea oxidado a Cu^{2+}, mientras que el electrodo de Ag se vuelve deficiente en electrones (positivo) debido a la tendencia del Ag^{+} a ser reducido a Ag. A medida que la celda galvánica se descarga espontáneamente, el electrodo de plata es el cátodo, mientras el electrodo de cobre es el ánodo.

Observe que para la misma celda escrita en la dirección opuesta

$$Ag\,|\,AgNO_3\,(0.0200\text{ M})\,\|\,CuSO_4\,(0.0200\text{ M})\,|\,Cu$$

el potencial de celda medido sería $E_{celda} = -0.412$ V, y la reacción considerada es $2Ag(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Ag^{+} + Cu(s)$. Esta reacción *no* es la reacción de celda espontánea puesto que E_{celda} es negativo y ΔG es por lo tanto positiva. No importa para la celda qué electrodos aparecen en el esquema a la derecha o a la izquierda. La reac-

ción de celda espontánea siempre es $Cu(s) + 2Ag^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag(s)$. Por convenio, sólo se mide la celda de una forma normal y se considera la reacción de celda en una dirección normal. Por último, se debe hacer hincapié en que, cualquiera que sea la forma en que se dibuje el esquema de la celda o se monte la celda en el laboratorio, si conectamos un alambre o un circuito de baja resistencia a la celda, *ocurrirá la reacción de celda espontánea*. La única forma de lograr la reacción inversa es conectando una fuente de voltaje externa y haciendo a que se lleve a cabo la reacción electrolítica $2Ag(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Ag^+ + Cu(s)$.

Potenciales de semicelda

El potencial de una celda como la que se muestra en la Figura 18.4a es la diferencia entre dos semiceldas o potenciales de un solo electrodo, uno asociado con la semirreacción del electrodo derecho ($E_{derecho}$), el otro asociado con la semirreacción del electrodo izquierdo ($E_{izquierdo}$). De acuerdo con el convenio de signos de la IUPAC, si el potencial de la unión líquida es despreciable o no hay unión líquida, podemos escribir el potencial de celda E_{celda} como

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} \qquad (18.8)$$

Aunque no se pueden determinar potenciales absolutos de los electrodos como éste (véase el Recuadro 18.3), sí es posible hallar fácilmente los potenciales de electrodo relativos. Por ejemplo, si se reemplaza el electrodo de cobre en la celda de la Figura 18.2 con un electrodo de cadmio inmerso en una disolución de sulfato de cadmio, el voltímetro da la lectura de aproximadamente 0.7 V más positiva que la celda original. Puesto que el compartimiento de la mano de la derecha permanece inalterado, se concluye que el potencial de semicelda para el cadmio es aproximadamente 0.7 V menor que para el cobre (o sea que el cadmio es un reductor más fuerte que el cobre). Si se sustituyen otros electrodos manteniendo sin cambio uno de los electrodos, se puede construir una tabla de potenciales de electrodo relativos, como se explicó en la Sección 18.C3.

Descarga de una celda galvánica

La celda galvánica de la Figura 18.4a está en un estado de no equilibrio debido a que la gran resistencia del voltímetro evita que la celda se descargue de forma significativa. Por tanto, cuando se mide el potencial de celda no se presenta la reacción y lo que se mide es la tendencia de que la reacción ocurra si se permitiera que se llevara a cabo. Para la celda de Cu/Ag con las concentraciones mostradas, el potencial de celda medido en condiciones de circuito abierto es +0.412 V, como se indicó previamente. Si ahora se permite que la celda se descargue reemplazando el voltímetro con un medidor de corriente de baja resistencia, como se muestra en la Figura 18.4b, se lleva a cabo la reacción de celda espontánea. La corriente, que inicialmente es alta, disminuye exponencialmente con el tiempo (Figura 18.5). Como muestra la Figura 18.4c, cuando se alcanza el equilibrio, no hay corriente neta en la celda, y el potencial de celda es 0.000 V. La concentración del ion cobre en el equilibrio es entonces 0.0300 M, mientras que la concentración del ion plata cae hasta 2.7×10^{-9} M.

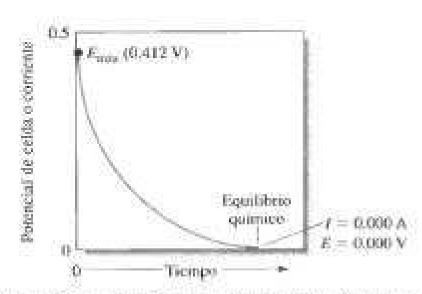


Figura 18.5. Potencial de celda en la celda galvánica de la Figura 18.4b como función del tiempo. La corriente de la celda, que está en relación directa con el potencial de celda, disminuye también en función del tiempo.

RECUADRO 18.3

¿Por qué no se pueden medir potenciales de electrodo absolutos?

Aunque no es difícil medir potenciales de semicelda *relativos*, es imposible determinar los potenciales de semicelda absolutos porque todos los dispositivos para medir el voltaje miden únicamente *diferencias* de potencial. Para medir el potencial de un electrodo, uno de los contactos de un voltímetro se conecta con el electrodo en cuestión. El otro contacto del medidor debe entonces colocarse en contacto eléctrico con la solución en el compartimiento del electrodo vía otro conductor. Este segundo contacto, sin embargo, incluye inevitablemente una interfase sólido/solución que actúa como una segunda semicelda cuando se mide el potencial. Por lo tanto, no se obtiene un potencial de semicelda absoluto. Lo que se obtiene es la diferencia entre el potencial de semicelda de interés y el de la semicelda lograda por el segundo contacto y la solución.

La imposibilidad de medir los potenciales de semicelda absolutos no representa un obstáculo real puesto que los potenciales de semicelda relativos son igualmente útiles ya que todos ellos se miden frente a la misma semicelda de referencia. Los potenciales relativos se pueden combinar para dar potenciales de celda. También se pueden usar para calcular constantes de equilibrio y elaborar curvas de valoración.

18C.2. El electrodo de referencia estándar de hidrógeno

Para que los datos sobre potencial de electrodo relativo sean aplicables y de amplia utilidad, debemos tener una semicelda de referencia generalmente aceptada con la cual se comparen todas las demás. Dicho electrodo debe ser fácil de construir, reversible y altamente reproducible en su comportamiento. El **electrodo estándar de hidrógeno (SHE**, por sus siglas en inglés) cumple con todas estas especificaciones y ha sido utilizado en todo el mundo durante muchos años como un electrodo de referencia universal. Es un **electrodo de gas** común.

La Figura 18.6 muestra cómo se construye un electrodo de hidrógeno. El metal conductor es una pieza de platino que ha sido recubierta, o **platinizada**, con platino finamente dividido (negro de platino) para aumentar su superficie específica. Este electrodo se sumerge en una solución ácida acuosa de actividad de ion hidrógeno conocida y constante. La solución se conserva saturada con hidrógeno haciendo burbujear gas a presión constante sobre la superficie del electrodo. El platino no toma parte en la reacción electroquímica y sirve únicamente como un sitio donde se transfieren los electrones. La semirreacción causante del potencial que se desarrolla en este electrodo es

$$2H^+(ac) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \tag{18.9}$$

El electrodo de hidrógeno que aparece en la Figura 18.6 se puede representar simbólicamente como

$$\text{Pt}, H_2(p = 1.00 \text{ atm}) \,|\, ([H^+] = x\text{M}) \,\|$$

Aquí se ve que el hidrógeno está especificado para tener una presión parcial de una atmósfera y la concentración de los iones de hidrógeno en la solución es x M. El electrodo de hidrógeno es reversible.

El potencial de un electrodo de hidrógeno depende de la temperatura y de las actividades del ion hidrógeno y del hidrógeno molecular en la solución. Este último, a su vez, es proporcional a la presión del gas que se usa para conservar la solución sa-

El electrodo estándar de hidrógeno a veces se conoce como **electrodo normal de hidrógeno (NHE**, por sus siglas en inglés).

◄ SHE (por sus siglas en inglés) es la abreviatura para el electrodo estándar de hidrógeno.

◄ El negro de platino es una capa de platino finamente dividido que se forma en la superficie de un electrodo liso por deposición electrolítica del metal a partir de una solución de ácido cloroplatínico, H_2PtCl_6. El negro de platino proporciona una superficie específica grande del área de platino en la cual ya puede ocurrir la reacción H^+/H_2. El negro de platino cataliza la reacción como muestra la Ecuación 18.9. Recuerde que los catalizadores no cambian la posición del equilibrio, simplemente acortan el tiempo para alcanzar el equilibrio.

◄ La reacción que aparece en la Ecuación 18.9 incluye dos equilibrios:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(ac)$$

$$H_2(ac) \rightleftharpoons H_2(g)$$

La corriente continua de gas a presión constante suministra a la solución una concentración de hidrógeno molecular constante.

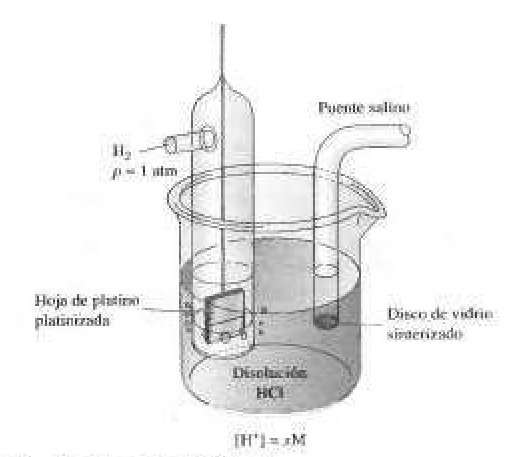


Figura 18.6. El electrodo de gas hidrógeno.

turada de hidrógeno. Para el SHE, la actividad de los iones de hidrógeno se especifica como la unidad, y la presión parcial del gas se especifica como una atmósfera. *Por convenio, el potencial que se le asigna al electrodo patrón de hidrógeno es un valor de 0.000 V a cualquier temperatura.* Como consecuencia de esta definición, cualquier potencial que se genera en una celda galvánica que conste de un electrodo estándar de hidrógeno y de algún otro electrodo es atribuido completamente al otro electrodo.

► A $p_{H_2} = 1.00$ y $a_{H^+} = 1.00$, al potencial del electrodo de hidrógeno se le asigna un valor de exactamente 0.000 V a cualquier temperatura.

Se han elaborado algunos otros electrodos de referencia que son más convenientes para medidas de rutina. Algunos de ellos se describen en la Sección 21B.

18C.3. Potencial de electrodo y potencial patrón de electrodo

► Un potencial de electrodo es el potencial de una celda que tiene un electrodo estándar de hidrógeno como electrodo izquierdo (referencia).

Un **potencial de electrodo** se define como el potencial de una celda en la cual el electrodo en cuestión es el electrodo derecho y el electrodo estándar de hidrógeno es el electrodo izquierdo. De modo que si se desea obtener el potencial de un electrodo de plata en contacto con una solución de Ag^+, habría que construir una celda como la que muestra la Figura 18.7. En esta celda, la semicelda de la derecha consta de una tira de plata pura en contacto con una solución que contiene iones plata; el electrodo izquierdo es el electrodo patrón de hidrógeno. El potencial de celda se define como en la Ecuación 18.8. Puesto que el electrodo izquierdo es el electrodo patrón de hidrógeno con un potencial al que se le ha asignado un valor de 0.000 V, se puede escribir

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{Ag} - E_{SHE} = E_{Ag} - 0.000 = E_{Ag}$$

donde E_{Ag} es el potencial del electrodo de plata. Independientemente de su nombre, un potencial de electrodo es, de hecho, el potencial de una celda electroquímica que incluye un electrodo de referencia cuidadosamente definido. Con frecuencia, el potencial de un electrodo, por ejemplo el electrodo de plata de la Figura 18.7 se utiliza la notación E_{Ag} frente al SHE para recalcar que es el potencial de una celda completa medida frente al electrodo estándar de hidrógeno como referencia.

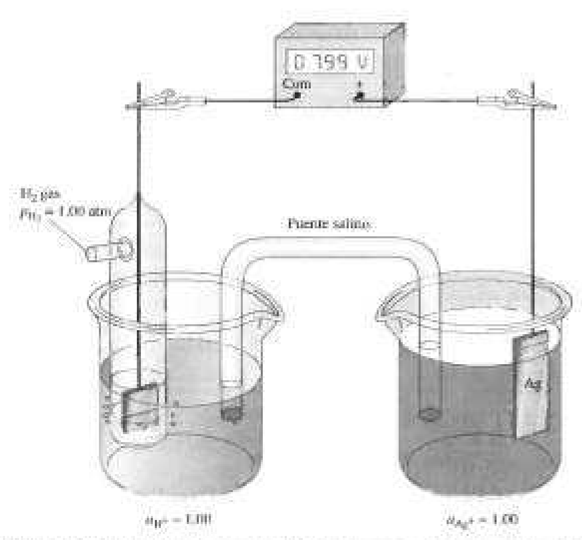


Figura 18.7. Medida del potencial de electrodo para un electrodo de Ag. Si la actividad del ion plata del compartimiento de la derecha es 1.00, el potencial de celda es el potencial estándar de electrodo de la semirreacción Ag^+/Ag.

El **potencial estándar de electrodo, E^0**, de una semirreacción se define como su potencial de electrodo cuando las actividades de los reactivos y productos sean la unidad. Para la celda de la Figura 18.7, el valor del E^0 para la semirreacción

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

se puede obtener midiendo E_{celda} con la actividad del Ag^+ igual a 1.00. En este caso, la celda que aparece en la Figura 18.7 se puede representar simbólicamente como

$$Pt, H_2(p = 1.00 \text{ atm}) | H^+(a_{H^+} = 1.00) \| Ag^+(a_{Ag^+} = 1.00) | Ag$$

o también como

$$SHE \| Ag^+(a_{Ag^+} = 1.00) | Ag$$

Esta celda galvánica genera un potencial de +0.799 V con el electrodo de plata de la derecha; o sea que la reacción de celda espontánea es la oxidación en el compartimiento de la izquierda y una reducción en el compartimiento de la derecha:

$$2Ag^+ + H_2(g) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2H^+$$

Puesto que el electrodo de plata está a la derecha, el potencial medido es, por definición, el potencial estándar de electrodo para la semirreacción de la plata, o **par de plata**. Observe que el electrodo de plata es positivo con respecto al electrodo estándar de hidrógeno. Por lo tanto, el potencial estándar de electrodo tiene un signo positivo, y se escribe

A la semicelda se la llama, a veces, **par**.

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0_{Ag^+/Ag} = +0.799 \text{ V}$$

La Figura 18.8 ilustra una celda utilizada para medir el potencial estándar de electrodo para la semirreacción

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$$

En contraste con el electrodo de plata, el electrodo de cadmio es negativo con respecto al electrodo estándar de hidrógeno. En consecuencia, al potencial patrón de electrodo para el par Cd/Cd^{2+} *por convenio* se le da un signo negativo, y $E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0.403$ V. Puesto que el potencial de celda es negativo, la reacción de celda espontánea no es la reacción tal como está escrita (o sea, la oxidación del lado izquierdo y la reducción del lado derecho). En lugar de esto, la reacción es espontánea en la dirección opuesta.

$$Cd(s) + 2H^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + H_2(g)$$

Un electrodo de zinc sumergido en una solución que contenga iones de zinc de actividad igual a la unidad genera un potencial de −0.763 V cuando es el electrodo de la derecha que hace par con un electrodo estándar de hidrógeno a la izquierda. Por lo tanto, se puede escribir $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763$ V.

Los potenciales patrón de electrodo para las cuatro semiceldas que se acaban de describir se pueden ordenar de la siguiente manera:

Semirreacción	Potencial estándar de electrodo, V
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.799
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.000
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0.403
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.763

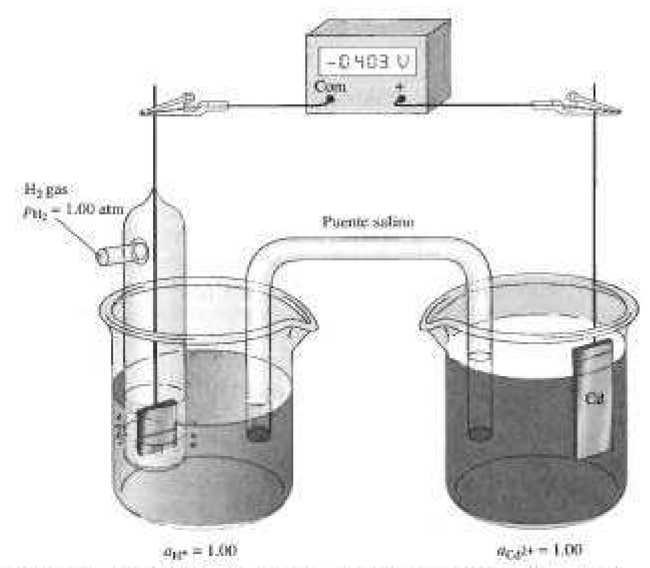


Figura 18.8. Medida del potencial patrón de electrodo para $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$.

Las magnitudes de estos potenciales de electrodo indican la fuerza relativa de las cuatro especies iónicas como aceptores de electrones (agentes oxidantes); es decir, según su fuerza decreciente, $Ag^+ > H^+ > Cd^{2+} > Zn^{2+}$.

18C.4. Implicaciones adicionales del convenio de signos de la IUPAC

El convenio de signos escrito en la sección previa fue adoptado en la reunión de la IUPAC en Estocolmo en 1953 y en la actualidad se acepta internacionalmente. Con anterioridad a este acuerdo, los químicos no siempre utilizaban el mismo convenio, lo que era causa de controversias y confusión en el desarrollo y empleo rutinario de la electroquímica.

◀ Un potencial de electrodo es, por definición, un potencial de reducción. Un potencial de oxidación es el potencial para la semirreacción escrita en el sentido opuesto. El signo de un potencial de oxidación es, por lo tanto, opuesto al de un potencial de reducción, pero la magnitud es la misma.

Cualquier convenio de signo se debe basar en expresar los procesos de semicelda en un solo sentido, es decir, ya sea como oxidaciones o como reducciones. De acuerdo con el convenio de la IUPAC, la expresión «potencial de electrodo» (o, más exactamente, «potencial relativo de electrodo») *se reserva exclusivamente para describir semirreacciones escritas en el sentido de reducciones.* No hay ninguna objeción para utilizar la expresión» «potencial de oxidación» para indicar un proceso escrito en el sentido opuesto, pero no es correcto referirse a dicho potencial como un potencial de electrodo.

◀ El convenio de signos de la IUPAC se basa en el signo real de la semicelda de interés cuando es parte de una celda que consta de un electrodo estándar de hidrógeno como la otra semicelda.

El signo de un potencial de electrodo está determinado por el signo de la semicelda en cuestión cuando ésta forma un par con un electrodo estándar de hidrógeno. Cuando la semicelda de interés muestra un potencial positivo respecto al SHE (véase Figura 18.7), se comportará espontáneamente como el cátodo cuando se está descargando la celda. Cuando la semicelda de interés es negativa respecto al SHE (véase Figura 18.8), se comportará espontáneamente como ánodo cuando la celda se está descargando.

18C.5. Efecto de la concentración sobre los potenciales de electrodo: la ecuación de Nernst

Un potencial de electrodo es una medida de la diferencia de las concentraciones de las especies en una semicelda y sus valores en el equilibrio. Así, por ejemplo, hay una mayor tendencia para que suceda el proceso

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

en una solución concentrada de plata(I) que en una solución diluida de dicho ion. Por lo tanto, la magnitud del potencial de electrodo para este proceso debe también ser mayor (más positivo) a medida que la concentración del ion plata de la solución aumenta. Ahora vamos a examinar la relación cuantitativa entre la concentración y el potencial de electrodo.

Considere la semirreacción reversible

$$aA + bB + \cdots + ne^- \rightleftharpoons cC + dD + \cdots \qquad (18.10)$$

donde las letras mayúsculas representan fórmulas para las especies participantes (átomos, moléculas o iones), e^- representa los electrones, y las letras minúsculas en cursiva indican el número de moles de cada especie que aparecen en la semirreac-

ción como ha sido escrita. El potencial de electrodo para este proceso está dado por la ecuación

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c[D]^d \cdots}{[A]^a[B]^b \cdots} \tag{18.11}$$

► Los significados de los términos entre corchetes en las Ecuaciones 18.11 y 18.12 son

para un soluto A, [A] = concentración molar

para un gas B, $[B] = p_B$ = presión parcial en atmósferas.

Si una o más de las especies que aparecen en la Ecuación 18.11 es un líquido puro, un sólido puro o el disolvente presente en exceso, no aparece un término entre paréntesis rectangulares para estas especies en el cociente, puesto que las actividades de éstos son iguales a la unidad.

donde

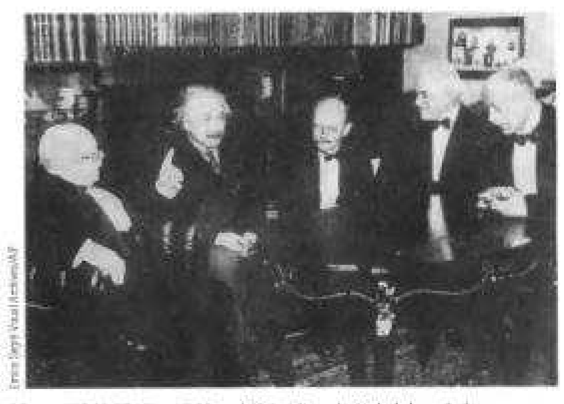
E^0 = *potencial estándar de electrodo*, que es característico para cada semirreacción.
R = constante gas ideal, 8.314 J K^{-1} mol^{-1}.
T = temperatura, K.
n = número de moles de electrones que aparecen en la semirreacción para el proceso de electrodo como está escrito.
F = faradio = 96,485 C (culombios) por mol de electrones.
ln = logaritmo natural = 2.303 log.

Si sustituimos valores numéricos para las constantes, se convierten a logaritmos con base 10, y se especifica para la temperatura de 25 °C, obtenemos

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c[D]^d \cdots}{[A]^a[B]^b \cdots} \tag{18.12}$$

Estrictamente hablando, las letras que aparecen entre corchetes representan actividades, pero generalmente seguimos la práctica de sustituir las actividades por las concentraciones molares en la mayoría de los cálculos. Por lo tanto, si alguna de las especies participantes A es un soluto, [A] es la concentración de A en moles por litro. Si A es un gas, [A] en la Ecuación 18.12 se representa por p_A, la presión parcial de A en atmósferas. Si A es un líquido puro, un sólido puro o el disolvente, su actividad es la unidad y no se incluye un término para A en la ecuación. Estas suposiciones se basan en la misma razón que se describió en la Sección 9B.2, que trata de expresiones de la constante de equilibrio.

La Ecuación 18.12 se conoce como la ecuación de Nernst en honor del químico alemán Walther Nernst, a quien se debe su desarrollo.



Walther Nernst (1864-1941) recibió en 1920 el Premio Nobel de química por sus numerosas contribuciones al campo de la termodinámica química. Nernst (el primero a la izquierda) aparece en la fotografía con Albert Einstein, Max Planck, Robert A. Millikan y Max von Laue en 1928.

EJEMPLO 18.2

A continuación aparecen las reacciones de semicelda típicas con sus correspondientes expresiones de Nernst.

(1) $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$ $\quad E = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]}$

No se incluye ningún término para el zinc elemental en el término logarítmico puesto que es un sólido puro. Por lo tanto, el potencial de electrodo varía linealmente con el logaritmo de la inversa de la concentración de ion zinc.

(2) $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(s)$ $\quad E = E^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$

El potencial para este par se puede medir con un electrodo metálico inerte sumergido en una solución que contenga ambas especies de hierro. El potencial depende del logaritmo de la relación entre las concentraciones molares de estos iones.

(3) $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ $\quad E = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2}$

En este ejemplo, p_{H_2} es la presión parcial de hidrógeno (en la atmósfera) en la superficie del electrodo. Generalmente, este valor será el mismo que la presión atmosférica.

(4) $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

En esta situación, el potencial depende no solamente de las concentraciones de las especies de manganeso sino también del pH de la solución.

(5) $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$ $\quad E = E^0 - \frac{0.0592}{1} \log [Cl^-]$

Esta semirreacción describe el comportamiento de un electrodo de plata sumergido en una solución de cloruro que está *saturado* con AgCl. Para asegurar esta condición, debe estar siempre presente un exceso del AgCl sólido. Observe que esta reacción de electrodo es la suma de las dos siguientes reacciones:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

Observe también que el potencial de electrodo es independiente de la cantidad de AgCl presente siempre que se encuentre por lo menos cierta cantidad presente para mantener la solución saturada.

◄ La expresión de Nernst en la parte (5) del Ejemplo 18.2 requiere un exceso de AgCl sólido de modo que la solución esté saturada con el compuesto durante todo el tiempo.

18C.6. El potencial estándar de electrodo, E^0

El potencial estándar de electrodo para una semirreacción, E^0, se define como el potencial de electrodo cuando todos los reactivos y productos de una semirreacción tienen una actividad unitaria.

Cuando observamos cuidadosamente las Ecuaciones 18.11 y 18.12, vemos que la constante E^0 es el potencial de electrodo siempre que el cociente de la concentración (realmente el cociente de actividad) tenga un valor de 1. Esta constante es por definición el potencial estándar de electrodo para la semirreacción. Observe que el cociente siempre es igual a 1 cuando la actividad de los reactivos y productos de una semirreacción es igual a la unidad.

El potencial estándar de electrodo es una importante constante física que suministra información cuantitativa respecto a la fuerza impulsora de la reacción de semicelda[2]. Las características importantes de estas constantes son las siguientes:

1. El potencial estándar de electrodo es una cantidad relativa en el sentido de que es el potencial de una celda electroquímica en la cual el electrodo de referencia (el electrodo de la izquierda) es el electrodo estándar de hidrógeno, a cuyo potencial se le ha asignado un valor de 0 V.
2. El potencial estándar de electrodo para una semirreacción se refiere exclusivamente a una reacción de reducción; es decir que se trata de un potencial de reducción relativo.
3. El potencial estándar de electrodo mide la fuerza relativa para dirigir la semirreacción desde un estado en el cual los reactivos y productos tienen una actividad unitaria hasta un estado en el cual los reactivos y productos están en sus actividades de equilibrio en relación con el electrodo estándar de hidrógeno.
4. El potencial estándar de electrodo es independiente del número de moles de reactivo y de producto mostrados en la semirreacción ajustada. Por tanto, el potencial estándar de electrodo para la semirreacción

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^0 = +0.771\ V$$

no cambia si elegimos escribir la reacción como

$$5Fe^{3+} + 5e^- \rightleftharpoons 5Fe^{2+} \qquad E^0 = +0.771\ V$$

Observe, sin embargo, que la ecuación de Nernst debe concordar con la semirreacción como está escrita. Para el primer caso, será

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{1}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

y para el segundo

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{5}\log\frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5} = 0.771 - \frac{0.0592}{5}\log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)^5$$
$$= 0.771 - \frac{\cancel{5} \times 0.0592}{\cancel{5}}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

► Observe que los dos términos logarítmicos tienen valores idénticos. Es decir que

$$\frac{0.0592}{1}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{0.0592}{\cancel{5}}\log\frac{[Fe^{2+}]^{\cancel{5}}}{[Fe^{3+}]^{\cancel{5}}}$$

5. Un potencial de electrodo positivo indica que la semirreacción en cuestión es espontánea con respecto a la semirreacción del electrodo estándar de hidrógeno. O

[2] Para lecturas complementarias sobre potenciales estándar de electrodo, véase R. G. Bates, en *Treatise on Analytical Chemistry (Tratado de Química Analítica)*, 2.ª ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving (eds.), Parte I, Vol. 1, Capítulo 13, Nueva York: Wiley, 1978.

sea que el oxidante en la semirreacción es un oxidante más fuerte que el ion hidrógeno. Un signo negativo indica justamente lo contrario.

6. El potencial estándar de electrodo para una semirreacción depende de la temperatura.

Se dispone de datos del potencial estándar de electrodo para una gran cantidad de semirreacciones. Muchas han sido determinadas directamente a partir de medidas electroquímicas. Otros se han calculado a partir de estudios de equilibrio de sistemas de oxidación/reducción y a partir de datos termoquímicos asociados con dichas reacciones. La Tabla 18.1 contiene datos de potencial estándar de electrodo para diversas semirreacciones que se considerarán en las páginas siguientes. Un listado más extenso aparece en el Apéndice 5[7].



Tutorial en el CD-ROM: Cálculo de los potenciales de celda usando tablas de potenciales estándar de semicelda de reducción.

La Tabla 18.1 del Apéndice 5 muestra las dos maneras más comunes de tabular los datos de los potenciales estándar. En la Tabla 18.1, los potenciales se colocan en orden numérico decreciente. Así, las especies en la parte izquierda superior son los aceptores de electrones más eficaces, como se evidencia por sus altos valores positivos. Son, por lo tanto, los agentes oxidantes más fuertes. A medida que se desciende hacia el lado izquierdo de dicha tabla, cada especie que sigue es menos efectiva como aceptor de electrones que la inmediata anterior. Las reacciones de semicelda en la parte inferior de la tabla tienen poca o ninguna tendencia para llevarse a cabo tal como están escritas. Por el contrario, tienden a ocurrir en el sentido opuesto. Los agentes reductores más efectivos, por lo tanto, son aquellas especies que aparecen en la parte inferior derecha de la tabla.

TABLA 18.1

Potenciales estándar de electrodo*

Reacción	E^0 a 25 °C, V
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.359
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.229
$Br_2(ac) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.087
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.065
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.799
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+0.536
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.337
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	+0.334
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0.268
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+0.222
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	+0.017
$\mathbf{2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)}$	**0.000**
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	−0.151
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	−0.350
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0.403
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.763

* Véase el Apéndice 5 para una lista más completa.

◀ A partir de los valores E^0 de la Tabla 18.1 para el Fe^{3+} y el I_3^-, ¿qué especies esperaría que predominaran en una solución producida al mezclar hierro(III) y yoduro? Véase la lámina de color 11.

[7] Para conocer más sobre los potenciales estándar de electrodo se puede consultar *Standard Potentials in Aqueous Solution*, A. J. Bard, R. Parsons y J. Jordan (eds.). Nueva York: Marcel Dekker, 1985; G. Milazzo y S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials*. Nueva York: Wiley-Interscience, 1977; M. S. Antelman con F. J. Harris, Jr., *The Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials*. Nueva York: Plenum Press, 1982. Algunas recopilaciones aparecen alfabéticamente según el elemento; otras se ordenan de acuerdo con el valor numérico de E^0.

RECUADRO 18.4

Convenciones de signo según la literatura antigua

Los trabajos de referencia, particularmente los publicados antes de 1953, con frecuencia contenían tablas de potenciales de electrodo que no están de acuerdo con las recomendaciones de la IUPAC. Por ejemplo, en una fuente clásica de datos sobre potencial patrón recopilados por Latimer[4] se encuentra

$$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^- \qquad E = +0.76\ V$$

$$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^- \qquad E = +0.34\ V$$

Para convertir estos potenciales de oxidación a potenciales de electrodo, tal como fueron definidos por la convención de la IUPAC, uno debe mentalmente (1) expresar las semirreacciones como reducciones y (2) cambiar los signos de los potenciales.

El convenio de signos utilizados en una tabla de potenciales de electrodo puede no estar mencionado explícitamente. Sin embargo, esta información se puede deducir rápidamente observando la dirección y el signo del potencial para una semirreacción con la que uno esté familiarizado. Si el signo está de acuerdo con el convenio de la IUPAC, la tabla se puede utilizartal como está; si no, los signos de todos los datos deben invertirse. Por ejemplo, la reacción

$$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E = +1.229\ V$$

se realiza espontáneamente con respecto al electrodo estándar de hidrógeno y por lo tanto lleva un signo positivo. Si el potencial para esa semirreacción es negativo en una tabla, éste y todos los otros potenciales deberán multiplicarse por −1.

Las recopilaciones de datos sobre potencial de electrodo, como las que se muestran en la Tabla 18.1, proporcionan a los químicos puntos de vista cualitativos respecto a la extensión y dirección de las reacciones de transferencia de electrones. Por ejemplo, el potencial estándar para la plata(I) (+0.799 V) es más positivo que el del cobre(II) (+0.337 V). Se puede concluir que un trozo de cobre sumergido en una solución de plata(I) originará la reducción de ese ion y la oxidación del cobre. Por otra parte, no se esperaría ninguna reacción si se colocara un trozo de plata en una solución de cobre(II).

En contraste con los datos de la Tabla 18.1, los potenciales estándar del Apéndice 5 están dispuestos alfabéticamente por elemento para facilitar la localización de datos para una determinada reacción de electrodo.

Sistemas que incluyen precipitados o iones complejos

En la Tabla 18.1 encontramos varios casos que incluyen Ag(I), como:

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0_{Ag^+/Ag} = +0.799\ V$$

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^0_{AgCl/Ag} = +0.222\ V$$

$$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-} \qquad E^0_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}/Ag} = +0.017\ V$$

[4] W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2.ª ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1952.

Cada una ofrece el potencial de un electrodo de plata en un medio diferente. Veamos cómo se relacionan las tres potencias.

La expresión de Nernst para la primera semirreacción es

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} - \frac{0.0592}{1}\log\frac{1}{[Ag^+]}$$

Reemplazando el $[Ag^+]$ con $K_{sp}/[Cl^-]$ se obtiene

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} - \frac{0.0592}{1}\log\frac{3Cl^-4}{K_{ps}} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0.0592\log K_{ps} - 0.0592\log[Cl^-]$$

Por definición, el potencial estándar para la segunda semirreacción es el potencial donde $[Cl^-] = 1.00$. O sea, cuando $[Cl^-] = 1.00$, $E = E^0_{AgCl/Ag}$. Sustituyendo estos valores se obtiene

$$E^0_{AgCl/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} - 0.0592\log 1.82\times 10^{-10} - 0.0592\log(1.00)$$
$$= 0.799 + (-0.577) - 0.000 = 0.222\text{ V}$$

La Figura 18.9 ilustra la medida de un potencial estándar de electrodo para el electrodo Ag/AgCl.

Si se procede de la misma manera, puede obtenerse una expresión para el potencial estándar de electrodo para la reducción del complejo de tiosulfato con el ion plata que se representa en la tercera expresión de equilibrio mostrada al principio de esta sección. Aquí el potencial estándar está dado por

$$E^0_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} - 0.0592\log\beta_2 \qquad (18.13)$$

◄ RETO: Derive la Ecuación 18.13.

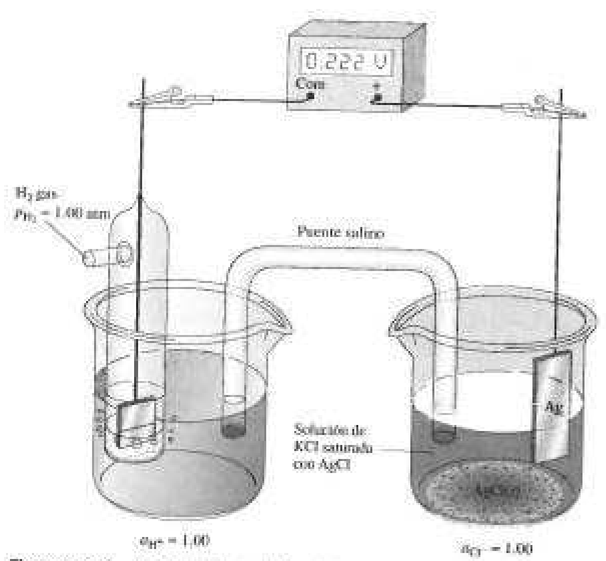


Figura 18.9. Medida del potencial estándar de electrodo para un electrodo Ag/AgCl.

donde β_2 es la constante de formación del complejo. Es decir,

$$\beta_2 = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2}$$

EJEMPLO 18.3

Calcule el potencial de electrodo de un electrodo de plata sumergido en una solución 0.0500 M de NaCl utilizando (a) $E^0_{Ag^+/Ag} = 0.799$ V y (b) $E^0_{AgCl/Ag} = 0.222$ V.

(a) $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0_{Ag^+/Ag} = +0.799 \text{ V}$

La concentración de Ag^+ de esta solución está dada por

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.0500} = 3.64 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de Nernst se obtiene

$$E = 0.799 - 0.0592 \log \frac{1}{3.64 \times 10^{-9}} = 0.299 \text{ V}$$

(b) Entonces se puede escribir

$$E = 0.222 - 0.0592 \log [Cl^-] = 0.222 - 0.0592 \log 0.0500$$
$$= 0.299 \text{ V}$$

RECUADRO 18.5

¿Por qué hay dos potenciales de electrodo para Br_2 en la Tabla 18.1?

En la Tabla 18.1 encontramos los siguientes datos para el Br_2:

$$Br_2(ac) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^- \qquad E^0 = +1.087 \text{ V}$$
$$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^- \qquad E^0 = +1.065 \text{ V}$$

El segundo potencial se aplica solamente a una solución que está saturada con Br_2 y no para soluciones no saturadas. Se puede utilizar 1.065 V para calcular el potencial de electrodos de una solución 0.0100 M de KBr saturada con Br_2 y en contacto con un exceso del líquido. En dicho caso,

$$E = 1.065 - \frac{0.0592}{2} \log [Br^-]^2 = 1.065 - \frac{0.0592}{2} \log (0.0100)^2$$
$$= 1.065 - \frac{0.0592}{2} \times (-4.00) = 1.183 \text{ V}$$

En este cálculo no aparece ningún término para el Br_2 en el término logarítmico puesto que éste es un líquido puro presente en exceso (actividad igual a uno).

El potencial patrón de electrodo mostrado en el primer caso para el $Br_2(ac)$ es hipotético puesto que la solubilidad de Br_2 a 25 °C es sólo aproximadamente 0.18 M. Por lo tanto, el valor registrado de 1.087 V se basa en un sistema que —de acuerdo con nuestra definición de E^0— no puede comprobarse experimentalmente. El potencial hipotético nunca nos permite calcular los potenciales de electrodo para soluciones que no son saturadas en Br_2. Por ejemplo, si se desea calcular el potencial de electrodo para una solución que es 0.0100 M en KBr y 0.00100 M en Br_2, se escribiría

$$E = 1.087 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{[Br^-]^2}{[Br_2(ac)]} = 1.087 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{(0.0100)^2}{0.00100}$$
$$= 1.087 - \frac{0.0592}{2}\log 0.100 = 1.117\ V$$

18C.7. Limitaciones en el empleo de potenciales estándar de electrodo

Se utilizarán potenciales patrón de electrodo durante el resto de este texto para calcular potenciales de celda y constantes de equilibrio para reacciones redox así como para calcular datos para las curvas de valoraciones redox. Se debe considerar que dichos cálculos algunas veces nos conducen a resultados que son significativamente diferentes de los que se obtendrían en el laboratorio. Hay dos razones principales para explicar estas diferencias: (1) la necesidad de usar concentraciones en lugar de actividades en la ecuación de Nernst y (2) errores al no tener en cuenta otros equilibrios como los de disociación, asociación, formación de complejos y solvólisis. Sin embargo, la medición de potenciales de electrodo puede permitirnos investigar estos equilibrios y determinar sus constantes de equilibrio.

Empleo de concentraciones en vez de actividades

La mayor parte de las reacciones de oxidación/reducción se llevan a cabo en soluciones que tienen fuerzas iónicas tan altas que los coeficientes de actividad no se obtienen por medio de la ecuación de Debye-Hückel (véase la Ecuación 10.1, Sección 10B.2). Sin embargo, pueden resultar errores significativos si en la ecuación de Nernst se usan concentraciones en vez de actividades. Por ejemplo, el potencial estándar para la semirreacción

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^0 = +0.771\ V$$

es +0.771 V. Cuando el potencial de un electrodo de platino sumergido en una solución que es 10^{-4} M en ion hierro(III), ion hierro(II), y ácido perclórico, se mide frente a un electrodo estándar de hidrógeno, se obtiene una lectura cercana a +0.77 V, como predijo la teoría. Sin embargo, si se añade ácido perclórico a esta mezcla hasta que la concentración del ácido sea 0.1 M, se comprueba que el potencial disminuye hasta aproximadamente +0.75 V. Esta diferencia es atribuible al hecho de que el coeficiente de actividad del hierro(III) es considerablemente más pequeño que el del hierro(II) (0.4 frente a 0.18) para este medio de máxima fuerza iónica con ácido perclórico 0.1 M (véase la Tabla 10.1). Como consecuencia, la relación de actividades de las dos especies ($[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$) en la ecuación de Nernst es mayor que la unidad, condición que provoca una disminución en el potencial de electrodo. En $HClO_4$ 1 M, el potencial de electrodo es aún menor (≈ 0.73 V).

Efecto de otros equilibrios

La aplicación de los datos del potencial estándar de electrodo a muchos sistemas de interés en química analítica es todavía más complicada por los equilibrios de asociación, disociación, formación de complejos y solvólisis que incluyen las especies que aparecen en la ecuación de Nernst. Estos fenómenos se deben tener en cuenta solamente si se sabe de su existencia y se dispone de las constantes de equilibrio apropiadas. Con frecuencia, ninguno de estos requisitos se cumple y como consecuencia se originan discrepancias significativas. Por ejemplo, la presencia de ácido clorhídrico 1 M en la mezcla hierro(II)/hierro(III) que se acaba de mencionar origina una medida de potencial de +0.70 V; en ácido sulfúrico 1 M, se observó un potencial de +0.68 V; y en ácido fosfórico 2 M, el potencial es de +0.46 V. En cada uno de estos casos, la relación de la actividad hierro(II)/hierro(III) es mayor porque los complejos de hierro(III) con iones cloruro, sulfato y fosfato son más estables que los del hierro(II); por lo tanto, la relación de las concentraciones de las especies, $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$, en la ecuación de Nernst es mayor que la unidad y el potencial medido es menor que el potencial estándar. Si se dispusiera de las constantes de formación de estos complejos, sería posible hacer las correcciones apropiadas. Por desgracia, no siempre se dispone de dichos datos o, si los hay, no son muy fiables.

Potenciales formales

Un **potencial formal** es el potencial de electrodo cuando la relación de **las concentraciones analíticas** de los reactivos y productos de una semirreacción son exactamente 1.00 y las concentraciones molares de todos los demás solutos se especifican.

Los **potenciales formales** se derivan empíricamente de potenciales que compensan los tipos de actividad y los efectos antagónicos de equilibrio que acabamos de describir. El potencial formal $E^{0'}$ de un sistema es el potencial de la semicelda con respecto al electrodo estándar de hidrógeno, medido de manera que la relación entre las concentraciones analíticas de reactivos y los productos, tal como aparecen en la ecuación de Nernst, sea exactamente la unidad y las concentraciones de todas las otras especies del sistema estén cuidadosamente especificadas. Por ejemplo, el potencial formal para la semirreacción

$$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^{0'} = 0.792\ V\ en\ 1\ M\ HClO_4$$

se obtendría midiendo el potencial de la celda mostrada en la Figura 18.10. Aquí, el electrodo de la derecha es un electrodo de plata sumergido en una solución de 1.00 M en $AgNO_3$ y 1.00 M en $HClO_4$; el electrodo de referencia de la izquierda es un electrodo normal o estandar de hidrógeno. Esta celda da lugar a un potencial de +0.792 V, que es el potencial formal del par Ag^{+}/Ag en $HClO_4$ 1.00 M. Observe que el potencial estándar de este par es +0.799 V.

Los potenciales formales para muchas semirreacciones aparecen ordenados en el Apéndice 5. Observe que existen grandes diferencias entre los potenciales formales y los estándar o patrón para algunas semirreacciones. Por ejemplo, el potencial formal para

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^{-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} \qquad E^{0} = +0.36\ V$$

es 0.72 V en los ácidos perclórico o sulfúrico 1 M, que es de 0.36 V mayor que el potencial estándar de electrodo para la semirreacción. La razón de esta diferencia es que en presencia de altas concentraciones de ion hidrógeno, los iones hexacianoferrato(II) ($Fe(CN)_6^{4-}$) y hexacianoferrato(III) ($Fe(CN)_6^{3-}$) se combinan con uno o más protones para formar las especies ácidas hexacianoferrato(II) ácido y hexacianoferrato(III) ácido. Debido a que el $H_4Fe(CN)_6$ es un ácido más débil que el $H_3Fe(CN)_6$, la relación de las concentraciones de las especies, $[Fe(CN)_6^{4-}]/[Fe(CN)_6^{3-}]$, en la ecuación de Nernst es menor de 1, y por lo tanto los potenciales observados son mayores.

La sustitución por los potenciales formales de los potenciales estándar de electrodo en la ecuación de Nernst ofrece más concordancia entre los resultados calcu-

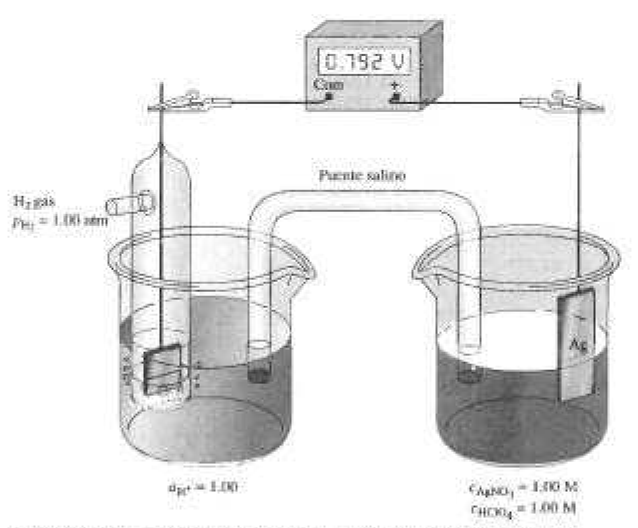


Figura 18.10. Medida del potencial formal del par Ag^+/Ag en $HClO_4$ 1 M.

lados y experimentales —por supuesto, si la concentración del electrolito de la solución se aproxima a aquel para el cual es aplicable el potencial formal—. No debe sorprendernos que los intentos de aplicar los potenciales formales a sistemas que difieren sustancialmente en el tipo y en la concentración del electrolito pueden dar lugar a errores que son mayores que los asociados a la utilización de potenciales estándar de electrodo. En este texto se usará el que sea más apropiado.

> **Resumen de hoja de cálculo** En el primer ejercicio del Capítulo 10 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se generó una hoja de cálculo para determinar los potenciales de electrodo como función de la relación de la concentración reductor-a-oxidante ([R]/[O]) para el caso de dos especies solubles. Se han elaborado gráficas de *E* frente a ([R]/[O]) y *E* frente a log ([R]/[O]), y se determinaron las pendientes e interceptos. Se modificó la hoja de cálculo para sistemas metal/ion metálico.

TAREAS EN LA RED

Se han utilizado pilas de combustible para proporcionar energía eléctrica a las naves espaciales desde la década de 1960. En años recientes, la tecnología de las pilas de combustible han empezado a madurar, y pronto existirán o estarán disponibles baterías elaboradas con pilas de combustible para la generación de energía en pequeña escala y para automóviles eléctricos. Use su explorador Web para conectarse a **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. A partir del menú de Chapter Resources, elija Web Works. Localice la sección del Capítulo 18 y haga clic en el enlace al lugar Web de *Scientific American* en el artículo sobre pilas de combustible. Describa una membrana de intercambio de protones a partir de la información y de los enlaces dados.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

Nota: Los datos numéricos son concentraciones analíticas molares donde se proporciona la fórmula completa de una especie. Las concentraciones molares de equilibrio se ofrecen para especies que aparecen como iones.

18.1. Describa o defina brevemente
*(a) oxidación.
(b) agente oxidante.
*(c) puente salino.
(d) unión líquida.
*(e) ecuación de Nernst.

18.2. Describa o defina brevemente
*(a) potencial de electrodo.
(b) potencial formal.
*(c) potencial estándar o patrón de electrodo.
(d) potencial de unión líquida.
(e) potencial de oxidación.

18.3. Haga una clara distinción entre
*(a) reducción y agente reductor.
(b) una celda galvánica y una celda electrolítica.
*(c) el ánodo y el cátodo de una celda electroquímica.
(d) una celda electroquímica reversible y una celda electroquímica irreversible.
*(e) potencial estándar de electrodo y potencial formal.

*18.4. Los siguientes datos se encuentran en una tabla de potenciales estándar o patrón de electrodo:

$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E^0 = 0.5355\ V$

$I_2(ac) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E^0 = 0.615\ V$

¿Cuál es el significado de la diferencia entre estos dos potenciales estándar?

*18.5. ¿Por qué es necesario hacer burbujear hidrógeno a través del electrolito en un electrodo de hidrógeno?

18.6. El potencial estándar de electrodo para la reducción de Ni^{2+} a Ni es -0.25 V. ¿El potencial de un electrodo de níquel sumergido en una solución de NaOH 1.00 M saturada con $Ni(OH)_2$ será más o menos negativo que $E^0_{Ni^{2+}/Ni}$? Razone la respuesta.

*18.7. Escriba las ecuaciones iónicas netas ajustadas para las siguientes reacciones. Utilice H^+ y/o H_2O si es necesario para el ajuste.
*(a) $Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Sn^{4+}$
(b) $Cr(s) + Ag^+ \rightarrow Cr^{3+} + Ag(s)$
*(c) $NO_3^- + Cu(s) \rightarrow NO_2(g) + Cu^{2+}$
(d) $MnO_4^{2-} + H_2SO_3 \rightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-}$
*(e) $Ti^{3+} + Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow TiO^{2+} + Fe(CN)_6^{4-}$
(f) $H_2O_2 + Ce^{4+} \rightarrow O_2(g) + Ce^{3+}$
*(g) $Ag(s) + I^- + Sn^{4+} \rightarrow AgI(s) + Sn^{2+}$
(h) $UO_2^{2+} + Zn(s) \rightarrow U^{4+} + Zn^{2+}$
*(i) $HNO_2 + MnO_4^- \rightarrow NO_3^- + Mn^{2+}$
(j) $H_2NNH_2 + IO_3^- + Cl^- \rightarrow N_2(g) + ICl_2^-$

*18.8. Identifique el agente oxidante y el agente reductor del lado derecho de cada ecuación del Problema 18.7; escriba una ecuación ajustada para cada semirreacción.

18.9. Escriba las ecuaciones iónicas netas para las siguientes reacciones. Utilice H^+ y/o H_2O si es necesario para el ajuste.
*(a) $MnO_4^- + VO^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + V(OH)_4^+$
(b) $I_2 + H_2S(g) \rightarrow I^- + S(s)$
*(c) $Cr_2O_7^{2-} + U^{4+} \rightarrow Cr^{3+} + UO_2^{2+}$
(d) $Cl^- + MnO_2(s) \rightarrow Cl_2(g) + Mn^{2+}$
*(e) $IO_3^- + I^- \rightarrow I_2(ac)$
(f) $IO_3^- + I^- + Cl^- \rightarrow ICl_2^-$
*(g) $HPO_3^{2-} + MnO_4^- + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + MnO_4^{2-}$
(h) $SCN^- + BrO_3^- \rightarrow Br^- + SO_4^{2-} + HCN$
*(i) $V^{2+} + V(OH)_4^+ \rightarrow VO^{2+}$
(j) $MnO_4^- + Mn^{2+} + OH^- \rightarrow MnO_2(s)$

18.10. Identifique el agente oxidante y el agente reductor del lado izquierdo de cada ecuación del Problema 18.9; escriba una ecuación ajustada para cada semirreacción.

*18.11. Considere las siguientes reacciones de oxidación/reducción.

$$AgBr(s) + V^{2+} \rightarrow Ag(s) + V^{3+} + Br^-$$
$$Tl^{3+} + 2Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Tl^+ + 2Fe(CN)_6^{3-}$$
$$2V^{3+} + Zn(s) \rightarrow 2V^{2+} + Zn^{2+}$$
$$Fe(CN)_6^{3-} + Ag(s) + Br^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-} + AgBr(s)$$
$$S_2O_8^{2-} + Tl^+ \rightarrow 2SO_4^{2-} + Tl^{3+}$$

(a) Escriba cada proceso neto en términos de dos semirreacciones ajustadas.
(b) Exprese cada semirreacción como una reducción.
(c) Disponga las semirreacciones de (b) en orden decreciente de efectividad como aceptores de electrones.

18.12. Considere las siguientes reacciones de oxidación/reducción:

$$2H^+ + Sn(s) \rightarrow H_2(g) + Sn^{2+}$$
$$Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Ag(s) + Fe^{3+}$$
$$Sn^{4+} + H_2(g) \rightarrow Sn^{2+} + 2H^+$$
$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$
$$Sn^{2+} + Co(s) \rightarrow Sn(s) + Co^{2+}$$

(a) Escriba cada proceso neto en términos de dos semirreacciones ajustadas.
(b) Exprese cada semirreacción como una reducción.
(c) Disponga las semirreacciones de (b) en orden decreciente de efectividad como aceptores de electrones.

18.13. Calcule el potencial de un electrodo de cobre sumergido en
(a) $Cu(NO_3)_2$ 0.0440 M.
(b) NaCl 0.0750 M y saturado con CuCl.
(c) NaOH 0.0400 M y saturado con $Cu(OH)_2$.
(d) $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 0.0250 M y NH_3 0.128 M. β_4 para el $Cu(NH_3)_4^{2+}$ es 5.62×10^{11}.
(e) una solución en la cual la concentración analítica molar de $Cu(NO_3)_2$ es 4.00×10^{-3} M, que para H_2Y^{2-} es 2.90×10^{-2} M (Y = EDTA), y el pH se fija en 4.00.

18.14. Calcule el potencial de un electrodo de zinc sumergido en
(a) $Zn(NO_3)_2$ 0.0600 M.
(b) NaOH 0.01000 M y saturado con $Zn(OH)_2$
(c) $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 0.0100 M y NH_3 0.250 M. β_4 para el $Zn(NH_3)_4^{2+}$ es 7.76×10^8.
(d) una solución en la cual la concentración analítica molar del $Zn(NO_3)_2$ es 5.00×10^{-3}, para el H_2Y^{2-} es 0.0445 M, y el pH se fijó a 9.00.

18.15. Use valores de actividades para calcular el potencial de electrodo de un electrodo de hidrógeno en el cual el electrolito es HCl 0.0100 M y la actividad del H_2 es 1.00 atm.

***18.16.** Calcule el potencial de un electrodo de platino sumergido en una solución que es
(a) 0.0263 M en K_2PtCl_4 y 0.1492 M en KCl.
(b) 0.0750 M en $Sn(SO_4)_2$ y 2.5×10^{-3} M en $SnSO_4$.
(c) amortiguada (tampón) a un pH de 6.00 y saturada con $H_2(g)$ a 1.00 atm.
(d) 0.0353 M en $VOSO_4$, 0.0586 M en $V_2(SO_4)_3$, y 0.100 M en $HClO_4$.
(e) preparada mezclando 25.00 mL de $SnCl_2$ 0.0918 M con un volumen igual de $FeCl_3$ 0.1568 M.
(f) preparada mezclando 25.00 mL de 0.0832 M con 50.00 mL de $V_2(SO_4)_3$ 0.01087 M y tiene un pH de 1.00.

18.17. Calcule el potencial de un electrodo de platino sumergido en una solución que es
(a) 0.0813 M en $K_4Fe(CN)_6$ y 0.00566 M en $K_3Fe(CN)_6$.
(b) 0.0400 M en $FeSO_4$ y 0.00845 M en $Fe_2(SO_4)_3$.
(c) amortiguada a un pH de 5.55 y saturada con H_2 a 1.00 atm.
(d) 0.1996 M en $V(OH)_4^+$, 0.0789 M en VO^{2+} y 0.0800 M en $HClO_4$.
(e) preparada mezclando 50.00 mL de $Ce(SO_4)_2$ 0.0607 M con un volumen igual de $FeCl_2$ 0.100 M. Suponga que las soluciones fueran 1.00 M en H_2SO_4 y use potenciales formales.
(f) preparada mezclando 25.00 mL de $V_2(SO_4)_3$ 0.0832 M 50.00 mL de $V(OH)_4^+$ 0.00628 M y tiene un pH de 1.00.

***18.18.** Si las siguientes semiceldas son el electrodo de la derecha en una celda galvánica con un electrodo patrón de hidrógeno a la izquierda, calcule el potencial de celda. Si la celda se pusiera en cortocircuito, indique si los electrodos mostrados actuarían como un ánodo o un cátodo.
(a) Ni | Ni^{2+}(0.0943 M)
(b) Ag | AgI(sat.), KI(0.0922 M)
(c) Pt, O_2(780 torr), HCl(1.50×10^{-4} M)
(d) Pt | Sn^{2+}(0.0944 M), Sn^{4+}(0.350 M)
(e) Ag | $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ (0.00753 M), $Na_2S_2O_3$ (0.1439 M)

18.19. Las siguientes semiceldas están a la izquierda y hacen par con el electrodo estándar de hidrógeno del lado derecho para formar una celda galvánica. Calcule el potencial de celda. Indique qué electrodo sería el cátodo si cada celda estuviera en cortocircuito.
(a) Cu | Cu^{2+}(0.0897 M)
(b) Cu | CuI(sat.), KI(0.1214 M)
(c) Pt, H_2(0.984 atm) | HCl(1.00×10^{-4} M)
(d) Pt | Fe^{3+}(0.0906 M), Fe^{2+}(0.1628 M)
(e) Ag | $Ag(CN)_2^-$ (0.0827 M), KCN(0.0699 M)

***18.20.** La constante de producto de solubilidad para el Ag_2SO_3 es 1.5×10^{-14}. Calcule E^0 para el proceso

$$Ag_2SO_3(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + SO_3^{2-}$$

18.21. La constante de producto de solubilidad para el $Ni_2P_2O_7$ es 1.7×10^{-13}. Calcule E^0 para el proceso

$$Ni_2P_2O_7(s) + 4e^- \rightleftharpoons 2Ni(s) + P_2O_7^{4-}$$

***18.22.** La constante de producto de solubilidad para Tl_2S es 6×10^{-22}. Calcule E^0 para la reacción

$$Tl_2S(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Tl(s) + S^{2-}$$

18.23. El producto de solubilidad para el $Pb_3(AsO_4)_2$ es 4.1×10^{-36}. Calcule E^0 para la reacción

$$Pb_3(AsO_4)_2(s) + 6e^- \rightleftharpoons 3Pb(s) + 2AsO_4^{3-}$$

***18.24.** Calcule E^0 para el proceso

$$ZnY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + Y^{4-}$$

donde Y^{4-} es el anión totalmente sin protones de EDTA. La constante de formación para el ZnY^{2-} es 3.2×10^{16}.

***18.25.** Dadas las constantes de formación

$$Fe^{3+} + Y^{4-} \rightleftharpoons FeY^- \qquad K_f = 1.3 \times 10^{25}$$
$$Fe^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons FeY^{2-} \qquad K_f = 2.1 \times 10^{14}$$

calcule E^0 para el proceso

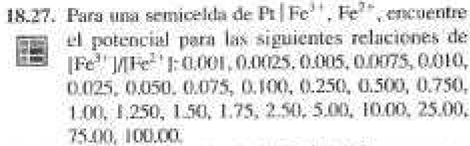
$$FeY^- + e^- \rightleftharpoons FeY^{2-}$$

18.26. Calcule E^0 para el proceso

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+ + 2NH_3$$

puesto que

$$Cu^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+ \qquad \beta_2 = 7.2 \times 10^{10}$$
$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} \qquad \beta_4 = 5.62 \times 10^{11}$$



18.27. Para una semicelda de Pt | Fe^{3+}, Fe^{2+}, encuentre el potencial para las siguientes relaciones de $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$: 0.001, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.010, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100, 0.250, 0.500, 0.750, 1.00, 1.250, 1.50, 1.75, 2.50, 5.00, 10.00, 25.00, 75.00, 100.00.

18.28. Para una semicelda de Pt | Ce^{4+}, Ce^{3+}, encuentre el potencial para las mismas relaciones de $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ que las mencionadas en el Problema 18.27 para el $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$.

18.29. Elabore un gráfico del potencial de semicelda frente a la relación de concentración para las semiceldas de los Problemas 18.27 y 18.28. ¿Cómo se observaría la gráfica si el potencial se representara frente a log (cociente de concentración)?

18.30. **Problema difícil.** En un momento dado, el electrodo estándar de hidrógeno se utilizó para medir el pH.

(a) Trace un diagrama de una celda electroquímica que pudiera utilizarse para medir pH y marque todas las partes del diagrama. Utilice el electrodo estándar de hidrógeno para ambas semiceldas.

(b) Derive una ecuación que proporcione el potencial de la celda en términos de la concentración de ion hidrónio $[H_3O^+]$ en ambas semiceldas.

(c) Una semicelda debería contener una solución de concentración conocida de ion hidronio y la otra debería contener la solución desconocida. Resuelva la ecuación en (b) para el pH de la solución en la semicelda desconocida.

(d) Modifique la ecuación resultante teniendo en cuenta los coeficientes de actividad, y exprese el resultado en términos de $pa_H = -\log a_H$, el logaritmo negativo de la actividad del ion hidronio.

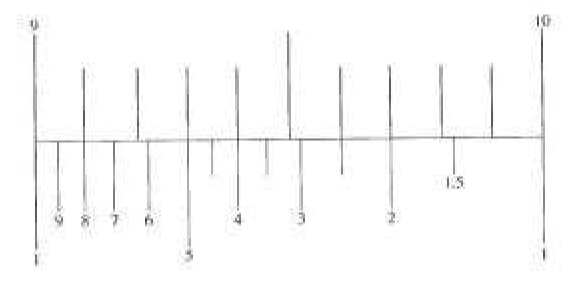
(e) Describa las circunstancias en las que esperaría que la celda le proporcionara medidas precisas de pa_H.

(f) ¿Podría utilizarse la celda para realizar medidas prácticas absolutas del pa_H o tendría que calibrarla con soluciones de pa_H conocidas? Explique su respuesta detalladamente.

(g) ¿Cómo (o dónde) obtendría soluciones de pa_H conocida?

(h) Comente los problemas prácticos que podría afrontar al utilizar la celda para realizar medidas de pH.

(i) Klopsteg[5] señala cómo hacer medidas del electrodo de hidrógeno. En la Figura 2 de su artículo, sugiere utilizar una regla de cálculo, un segmento de la cual aparece aquí, para convertir concentraciones de ion hidronio a pH y viceversa.



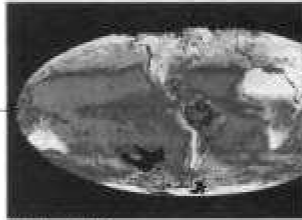
[5] P. E. Klopsteg, *Ind. Eng. Chem.*, **1922**, *14*, 399.

Explique los principios de operación de esta regla de cálculo y describa cómo funciona. ¿Qué lectura obtendría con la regla de cálculo para una concentración de ion hidronio de 3.56×10^{-10} M? ¿Cuántas cifras significativas tendría el pH resultante? ¿Cuál es la concentración de ion hidronio de una solución de pH = 9.85?

CAPÍTULO 19

Aplicación de los potenciales de electrodos

En esta imagen de satélite se muestran las áreas de la superficie terrestre donde hay plantas con clorofila. Ésta, que es una de las biomoléculas más importantes de la Naturaleza, es miembro de una clase de compuestos llamados **porfirinas**. Dicho grupo abarca también a la hemoglobina y el citocromo c, este último analizado en el Ejemplo 19.1. Se han utilizado muchas técnicas analíticas para medir las propiedades químicas y físicas de la clorofila y explorar su función en la **fotosíntesis**. La valoración redox de la clorofila con otros pares redox estándar muestra las propiedades de oxidación/reducción de la molécula que ayudan a explicar la fotofísica del complejo proceso con el que las plantas verdes oxidan el agua a oxígeno molecular.



Roger Ressmeyer/Corbis

En este capítulo se muestra cómo pueden utilizarse los potenciales estándar de electrodo para: (1) calcular potenciales de celdas termodinámicas; (2) determinar constantes de equilibrio de reacciones redox, y (3) elaborar curvas de valoraciones redox.

19A CÁLCULO DE POTENCIALES DE CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Es posible utilizar los potenciales estándar de electrodo y la ecuación de Nernst para calcular los potenciales que tendría una celda galvánica o el necesario para operar una celda electrolítica. Los potenciales calculados (o potenciales termodinámicos) son teóricos, en el sentido de que se refieren a celdas en las que no hay corriente. Como se muestra en el Capítulo 22, deben considerarse factores adicionales cuando participa una corriente.

El potencial termodinámico de una celda electroquímica es la diferencia del potencial del electrodo derecho menos el potencial del electrodo izquierdo; es decir:

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} \quad (19.1)$$

donde $E_{derecho}$ y $E_{izquierdo}$ son los potenciales de los electrodos derecho e izquierdo, respectivamente.

◄ Es importante señalar que $E_{derecho}$ y $E_{izquierdo}$ en la Ecuación 19.1 son sus *potenciales de electrodo*, como se definen al comienzo de la Sección 18C.3.



Gustav Robert Kirchhoff (1824-1877) fue un médico alemán que hizo muchas contribuciones importantes a la física y química. Además de sus investigaciones en espectroscopia, es conocido por las leyes de Kirchhoff, de la corriente y voltaje en circuitos eléctricos. Esas leyes pueden resumirse con las ecuaciones siguientes: $\Sigma I = 0$ y $\Sigma E = 0$. Las ecuaciones afirman que la suma de las corrientes en cualquier punto del circuito (nodo) es igual a 0 y que la suma de las diferencias de potencial entorno a cualquier circuito cerrado es cero.

EJEMPLO 19.1

Calcule el potencial termodinámico de la celda siguiente y el cambio de energía libre relacionado con la reacción de la celda:

$$Cu|Cu^{2+}(0.0200\ M)\|Ag^+(0.0200\ M)|Ag$$

Note que se trata de la celda galvánica que se muestra en la Figura 18.2a.

Las dos semirreacciones y los potenciales estándar son

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0 = 0.799\ V \qquad (19.2)$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^0 = 0.337\ V \qquad (19.3)$$

Los potenciales de electrodo son

$$E_{Ag^+/Ag} = 0.799 - 0.0592 \log \frac{1}{0.0200} = 0.6984\ V$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0.337 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.0200} = 0.2867\ V$$

En el diagrama de la celda, se observa que el electrodo de plata es el derecho, y el de cobre, el izquierdo. Por lo tanto, al aplicar la ecuación se obtiene

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu} = 0.6984 - 0.2867 = +0.412\ V$$

El cambio de energía libre ΔG de la reacción $Cu(s) + 2Ag^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Ag(s)$ se determina con la siguiente expresión:

$$\Delta G = -nFE_{celda} = -2 \times 96\,485\ C \times 0.412\ V = -79\,503\ J\ (18{,}99\ kcal)$$

EJEMPLO 19.2

Calcule el potencial de la celda

$$Ag|Ag^+(0.0200\ M)\|Cu^{2+}(0.0200\ M)|Cu$$

Los potenciales de electrodo de las dos semirreacciones son idénticos a los calculados en el Ejemplo 19.1. En otras palabras:

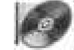
$$E_{Ag^+/Ag} = 0.6984\ V \qquad y \qquad E_{Cu^{2+}/Cu} = 0.2867\ V$$

Sin embargo, en contraste con el ejemplo previo, el electrodo de plata es el izquierdo, y el de cobre, el derecho. La sustitución de estos potenciales de electrodo en la Ecuación 19.1 nos lleva a obtener

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Ag^+/Ag} = 0.2867 - 0.6984 = -0.412\ V$$

Los Ejemplos 19.1 y 19.2 ilustran un hecho importante. La magnitud de la diferencia de potencial entre los dos electrodos es 0.412 V, sin importar cuál de los electrodos se considere como izquierdo o de referencia. Si el de plata es el electrodo izquierdo, como en el Ejemplo 19.2, el potencial de celda tiene signo negativo, y si el de cobre es el de referencia, como en el mismo ejemplo, el potencial de celda tiene signo positivo. En resumen, independientemente de la estructura de la celda, la reacción espontánea es la oxidación del cobre y la reducción de los iones Ag^+, y el cambio de energía libre es de 79 503 J. Otros tipos de reacciones de electrodos se ilustran en los Ejemplos 19.3 y 19.4.

EJEMPLO 19.3



Tutorial en el CD-ROM: Cálculo de potenciales de celdas en condiciones no estándar con la ecuación de Nernst.

Calcule el potencial de la celda siguiente e indique la reacción que ocurriría espontáneamente si la celda estuviera en cortocircuito (Figura 19.1):

$$Pt|U^{4+}(0.200\ M), UO_2^{2+}(0.0150\ M), H^+(0.0300\ M)||$$
$$Fe^{2+}(0.0100\ M), Fe^{3+}(0.0250\ M)|Pt$$

Las dos semirreacciones son

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^0 = +0.771\ V$$
$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O \qquad E^0 = +0.334\ V$$

0.674 V
Com +
Puente salino
UO_2^{2+}, U^{4+}
Fe^{3+}, Fe^{2+}
Electrodo de platino
Electrodo de platino
$[UO_2^{2+}] = 0.0150\ M$
$[U^{4+}] = 0.200\ M$
$[H^+] = 0.0300\ M$
$[Fe^{3+}] = 0.0250\ M$
$[Fe^{2+}] = 0.0100\ M$

Figura 19.1. Celda del Ejemplo 19.3.

(continúa)

El potencial del electrodo derecho es

$$E_{\text{derecho}} = 0.771 - 0.0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$= 0.771 - 0.0592 \log \frac{0.0100}{0.0250} = 0.771 - (0.0236)$$

$$= 0.7946 \text{ V}$$

El potencial del electrodo izquierdo es

$$E_{\text{izquierdo}} = 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

$$= 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.200}{(0.0150)(0.0300)^4}$$

$$= 0.334 - 0.2136 = 0.1204 \text{ V}$$

y

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{derecho}} - E_{\text{izquierdo}} = 0.7946 - 0.2136 = 0.674 \text{ V}$$

El signo positivo indica que la reacción espontánea es la oxidación de U^{4+} en el lado izquierdo y reducción de Fe^{3+} en el derecho, o sea,

$$U^{4+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2Fe^{2+} + 4H^+$$

EJEMPLO 19.4

Calcule el potencial de la celda

$$Ag|AgCl(\text{sat.}), HCl(0.0200\text{ M})|H_2(0.800\text{ atm}), Pt$$

Observe que esta celda no requiere dos compartimientos (ni el puente salino), ya que el H_2 molecular no tiende a reaccionar directamente con la concentración baja de Ag^+ en la solución electrolítica. Se trata de un ejemplo de **celda sin unión líquida** (Figura 19.2).

Las dos semirreacciones y los potenciales de electrodo estándar correspondientes son (Tabla 18.1):

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \qquad E^0_{H^+/H_2} = 0.000 \text{ V}$$

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^0_{AgCl/Ag} = 0.222 \text{ V}$$

Los dos potenciales de electrodo son

$$E_{\text{derecho}} = 0.000 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{p_{H_2}}{[H]^2} = -\frac{0.0592}{2} \log \frac{0.800}{(0.0200)^2}$$

$$= -0.0977 \text{ V}$$

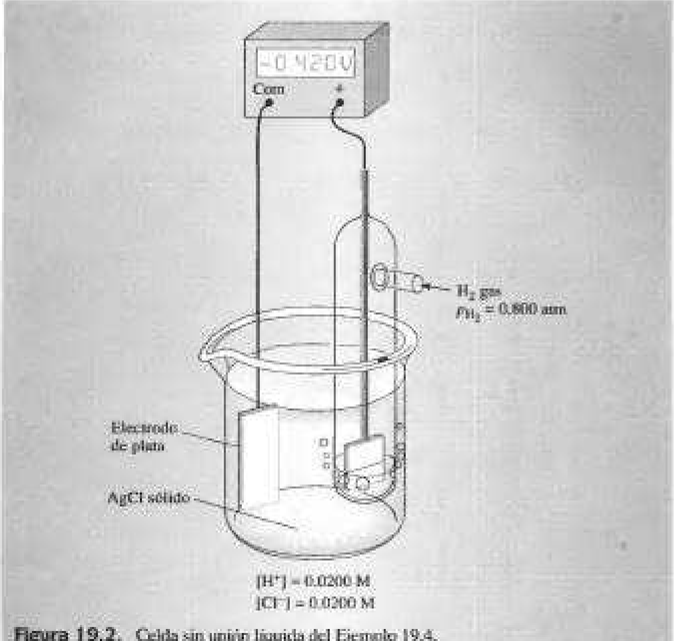


Figura 19.2. Celda sin unión líquida del Ejemplo 19.4.

$$E_{izquierdo} = 0.222 - 0.0592 \log[Cl^-] = 0.222 - 0.0592 \log 0.0200$$
$$= 0.3226 \text{ V}$$

Así pues, el potencial de la celda es

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} = -0.0977 - 0.3226 = -0.420 \text{ V}$$

El signo negativo indica que se considera que la reacción de la celda no es espontánea:

$$2H^+ + 2Ag(s) \rightleftharpoons H_2(g) + 2AgCl(s)$$

Esta reacción precisaría aplicar un voltaje externo y construir una celda electrolítica.

EJEMPLO 19.5

Calcule el potencial de la celda siguiente con (a) concentraciones y (b) actividades:

$$Zn|ZnSO_4(x \text{ M}), PbSO_4(\text{sat.})|Pb$$

donde $x = 5.00 \times 10^{-4}$, 2.00×10^{-3}, 1.00×10^{-2}, y 5.00×10^{-2}.

(continúa)

(a) En una solución neutra, se forma algo de HSO_4^- y puede suponerse que

$$[SO_4^{2-}] = c_{ZnSO_4} = x = 5.00 \times 10^{-4}\,M$$

Las semirreacciones y los potenciales de electrodo estándar son (Tabla 18.1):

$$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-} \qquad E^0_{PbSO_4/Pb} = -0.350\text{ V}$$

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763\text{ V}$$

El potencial del electrodo de plomo es

$$E_{PbSO_4/Pb} = E^0_{PbSO_4/Pb} - \frac{0.0592}{2}\log[SO_4^{2-}]$$

$$= -0.350 - \frac{0.0592}{2}\log(5.00 \times 10^{-4}) = -0.252\text{ V}$$

El potencial del electrodo de zinc es

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

$$= -0.763 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{5.00 \times 10^{-4}} = -0.860\text{ V}$$

Así pues, el potencial de la celda es

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{PbSO_4/Pb} - E_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$= -0.252 - (-0.860) = 0.608\text{ V}$$

Los potenciales de celda con otras concentraciones pueden obtenerse de la misma manera. Sus valores aparecen en la Tabla 19.1.

(b) A fin de calcular los coeficientes de actividad de Zn^{2+} y SO_4^{2-}, primero hay que determinar la fuerza iónica de la solución, con la Ecuación 10.1:

$$\mu = \frac{1}{2}[5.00 \times 10^{-4} \times (2)^2 + 5.00 \times 10^{-4} \times (2)^2] = 2.00 \times 10^{-3}$$

En la Tabla 10.1 se observa que $\alpha_{SO_4^{2-}} = 0.4$ nm y $\alpha_{Zn^{2+}} = 0.4$ nm. Al sustituir estos valores en la Ecuación 10.5, se obtiene

$$-\log \gamma_{SO_4^{2-}} = \frac{0.51 \times (2)^2 2.00 \times 10^{-3}}{1 + 3.3 \times 0.42.00 \times 10^{-3}} = 8.61 \times 10^{-2}$$

$$\gamma_{SO_4^{2-}} = 0.820$$

La repetición de los cálculos para los Zn^{2+} conduce a

$$\gamma_{Zn^{2+}} = 0.825$$

La ecuación de Nernst para el electrodo de plomo es ahora

$$E_{PbSO_4/Pb} = E^0_{PbSO_4/Pb} - \frac{0.0592}{2}\log(\gamma_{SO_4^{2-}})(c_{SO_4^{2-}})$$

$$= -0.350 - \frac{0.0592}{2}\log(0.820 \times 5.00 \times 10^{-4}) = -0.250\text{ V}$$

y para el electrodo de zinc tenemos

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{(\gamma_{Zn^{2+}})(c_{Zn^{2+}})}$$

$$= -0.763 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{0.825 \times 5.00 \times 10^{-4}} = -0.863\text{ V}$$

Por último, se calcula el potencial de la celda con

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{PbSO_4/Pb} - E_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$= -0.250 - (-0.863) = 0.613\text{ V}$$

Los valores para otras concentraciones y los potenciales de la celda determinados experimentalmente aparecen en la Tabla 19.1.

La Tabla 19.1 muestra que los potenciales de celda calculados sin la corrección del coeficiente de actividad tienen un error significativo. También está claro, con los datos de la quinta columna de la tabla, que los potenciales determinados sin actividad concuerdan razonablemente bien con el experimento.

TABLA 19.1

Efecto de la fuerza iónica en el potencial de una celda galvánica*

Concentración de $ZnSO_4$, M	Fuerza iónica, μ	E, V, basado en concentraciones	E, V, basado en actividades	Valores experimentales de E, V†
5.00×10^{-4}	2.00×10^{-3}	0.608	0.613	0.611
2.00×10^{-3}	8.00×10^{-3}	0.573	0.582	0.583
1.00×10^{-2}	4.00×10^{-2}	0.531	0.550	0.553
2.00×10^{-2}	8.00×10^{-2}	0.513	0.537	0.542
5.00×10^{-2}	2.00×10^{-1}	0.490	0.521	0.529

* La celda descrita en el Ejemplo 19.5.

† Datos experimentales de I. A. Cowperthwaite y V. K. LaMer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1931**, *53*, 4333.

EJEMPLO 19.6

Calcule el potencial necesario para que empiece a depositarse el cobre de una solución que es 0.010 en $CuSO_4$ y contiene H_2SO_4 suficiente para tener un pH de 4.00.

(continúa)

Los depósitos de cobre ocurren necesariamente en el cátodo. Puesto que no existe una especie más fácilmente oxidable que el agua en el sistema, el O_2 evoluciona en el ánodo. Las dos semirreacciones y sus potenciales de electrodo estándar correspondientes son (Tabla 18.1):

$$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^0_{O_2/H_2O} = +1.229\ V$$

$$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^0_{AgCl/Ag} = +0.337\ V$$

El potencial del electrodo de cobre es

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = +0.337 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{0.010} = +0.278\ V$$

Si el O_2 evoluciona a 1.00 atm, el potencial del electrodo de oxígeno es

$$E_{O_2/H_2O} = +1.229 - \frac{0.0592}{4}\log\frac{1}{p_{O_2} \times [H^+]^4}$$

$$= +1.229 - \frac{0.0592}{4}\log\frac{1}{(1\ atm)(1.00 \times 10^{-4})} = +0.992\ V$$

y, por tanto, el potencial de la celda es

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{O_2/H_2O} = +0.278 - 0.992 = -0.714\ V$$

El signo negativo indica que la reacción de la celda

$$2Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+ + 2Cu(s)$$

no es espontánea y que para hacer que el cobre se deposite debe aplicarse un potencial catódico más negativo que -0.714 V.

Resumen de hoja de cálculo En el primer ejercicio del Capítulo 10 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se desarrolla una hoja de cálculo para determinar los potenciales de electrodo de semirreacciones sencillas. Se elaboran gráficas del potencial frente a la proporción de especies reducidas sobre especies oxidadas y del potencial frente al logaritmo de dicha proporción.

19B DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE POTENCIALES ESTÁNDAR

Es fácil localizar los potenciales de electrodo estándar de cientos de semirreacciones en recopilaciones de datos electroquímicos; pero es importancia considerar que ninguno de esos potenciales, incluido el potencial del electrodo normal o estándar de hidrógeno, puede medirse directamente en el laboratorio. El electrodo normal de hidrógeno es hipotético, al igual que todo sistema de electrodos en donde los reac-

tivos y productos correspondan a una actividad o presión de valor uno. Resulta imposible obtener tales electrodos en el laboratorio, ya que no se dispone de ninguna manera para poder preparar soluciones que contengan iones cuya actividad sea exactamente la unidad. En otras palabras, no se dispone de ninguna teoría que permita el cálculo de la concentración de soluto que debe disolverse para producir una solución que tenga exactamente la unidad como actividad. Si las fuerzas iónicas son altas, la relación de Debye-Hückel (Sección 10B.2) y otras formas ampliadas de la ecuación son relativamente no satisfactorias para el cálculo de los coeficientes de actividad; además se carece de método experimental independiente para determinar los coeficientes de actividad en dichas soluciones. Así pues, es imposible calcular la concentración de HCl u otros ácidos con los que se produzca una solución en la que $a_{H^+} = 1$, y también lo es determinar experimentalmente la actividad. A pesar de esta dificultad, los datos obtenidos con soluciones de fuerza iónica baja pueden extrapolarse para la obtención de estimaciones válidas de potenciales de electrodos estándar definidas en forma teórica. El ejemplo siguiente muestra cómo podrían determinarse experimentalmente esos potenciales de electrodos hipotéticos.

EJEMPLO 19.7

D. A. MacInnes[1] determinó que una celda similar a la que se muestra en la Figura 19.2 tiene potencial de 0.52053 V. La celda se describe con la notación siguiente:

$$\text{Pt},H_2(1.00\text{ atm})|HCl(3.215\times 10^{-3}\text{ M}), AgCl(\text{sat.})|Ag$$

Calcule el potencial estándar de electrodo de la semirreacción

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$$

Aquí, el potencial del electrodo derecho es

$$E_{\text{derecho}} = E^0_{AgCl} - 0.0592 \log (\gamma_{Cl^-})(c_{HCl})$$

donde γ_{Cl^-} es el coeficientes de actividad de Cl^-. La segunda semirreacción de la celda es

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g)$$

y

$$E_{\text{izquierdo}} = E^0_{H^+/H_2} - \frac{0.0592}{1}\log\frac{p_{H_2}^{1/2}}{(\gamma_{H^+})(c_{HCl})}$$

El potencial de la celda es, por tanto, la diferencia entre esos dos potenciales:

$$\begin{aligned}E_{\text{celda}} &= E_{\text{derecho}} - E_{\text{izquierdo}}\\ &= [E^0_{AgCl} - 0.0592 \log (\gamma_{Cl^-})(c_{HCl})] - \left[E^0_{H^+/H_2} - 0.0592 \log \frac{p_{H_2}^{1/2}}{(\gamma_{H^+})(c_{HCl})}\right]\\ &= E^0_{AgCl} - 0.0592 \log (\gamma_{Cl^-})(c_{HCl}) - 0.000 - 0.0592 \log \frac{(\gamma_{H^+})(c_{HCl})}{p_{H_2}^{1/2}}\end{aligned}$$

(continúa)

[1] D. A. MacInnes, *The Principles of Electrochemistry*, p. 187. Nueva York: Reinhold, 1939.

Observe que se invirtieron los términos en la segunda relación logarítmica. Ahora, se combinan los dos términos logarítmicos para encontrar que

$$E_{celda} = 0.52053 = E^0_{AgCl} - 0.0592 \log \frac{(\gamma_{H^+})(\gamma_{Cl^-})(c^2_{HCl})}{p_{H_2}^{1/2}}$$

Los coeficientes de actividad de H^+ y Cl^- pueden calcularse a partir de la Ecuación 10.5 con el valor 3.215×10^{-3} M como fuerza iónica μ. Sus valores son 0.945 y 0.939, respectivamente. Si se sustituyen esos valores y los datos experimentales en la ecuación previa, y posteriormente se reordenan los resultados, se obtiene

$$E^0_{AgCl} = 0.52053 + 0.0592 \log \frac{(0.945)(0.939)(3.215 \times 10^{-3})^2}{1.00^{1/2}}$$

$$= 0.2223 \approx 0.222 \text{ V}$$

La media para estas medidas y otras similares para distintas concentraciones es 0.222 V.

19C CÁLCULO DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO REDOX

Considere de nuevo el equilibrio establecido al sumergir una pieza de cobre en una solución diluida de nitrato de plata:

$$Cu(s) + 2Ag^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag(s) \qquad (19.4)$$

RECUADRO 19.1

Sistemas redox biológicos

Son muchos los sistemas redox de importancia en biología y bioquímica. Los citocromos son ejemplos excelentes de estos sistemas. Se trata de hemoproteínas de hierro en las que un anillo de porfirina se coordina, mediante átomos de nitrógeno, con un átomo de hierro. En ellos ocurren reacciones redox de un electrón, y su función fisiológica es facilitar el transporte de electrones. En la cadena respiratoria, los citocromos participan directamente en la formación de agua a partir de H_2. Los nucleótidos de piridina reducidos aportan hidrógeno a las flavoproteínas, las que reducidas se oxidan de nuevo, por efecto del Fe^{3+} de los citocromos b o c. El resultado es la formación de H^+ y el transporte de electrones. La cadena se completa cuando la citocromo oxidasa transfiere electrones al oxígeno. El ion superóxido (O^{2-}) resultante es inestable y de inmediato se combina con dos iones H^+, de modo que se produce H_2O. El sistema funciona como se muestra en la Figura 19R.1.

Muchos sistemas redox biológicos dependen del pH, por lo que recopilar potenciales de electrodo para estos sistemas a pH 7.0 se ha convertido en algo común a fin de realizar comparaciones de su fuerza de oxidación o reducción. Los valores clasificados suelen ser potenciales formales con pH 7.0 y se suelen simbolizar como $E^{0'}_7$.

Otro sistemas redox de importancia bioquímica son los sistemas de NADH/HNAD, flavinas, piruvato/lactato, oxaloacetato/malato y quinona/hidroquinona.



Modelo molecular del citocromo c.

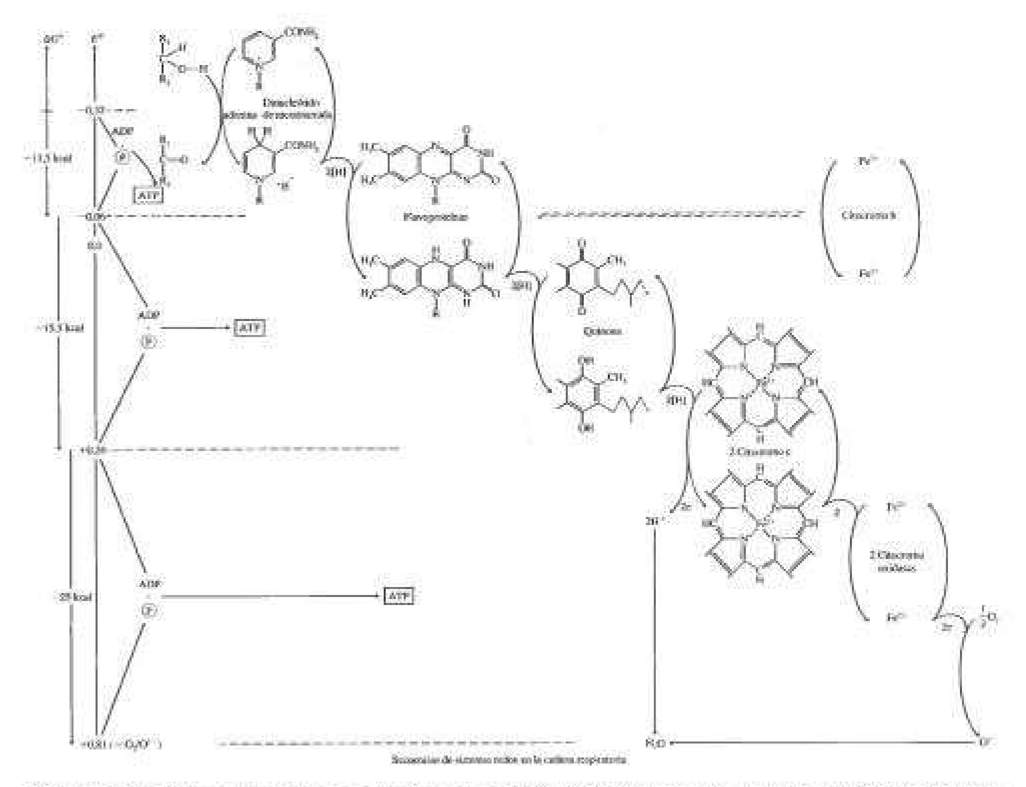


Figura 19R.1. Sistemas redox en la cadena respiratoria. P = ion fosfato. (Tomado de P. Karlson, *Introduction to Modern Biochemistry*, Nueva York: Academic Press, 1963, con autorización.)

La constante de equilibrio de esta reacción es

$$K_{eq} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} \tag{19.5}$$

Como se describe en el Ejemplo 19.1, esta reacción puede ocurrir en la celda galvánica siguiente:

$$Cu | Cu^{2+}(x \text{ M}) \| Ag^+(y \text{ M}) | Ag$$

En la Figura 18.2a se muestra el esquema de una celda similar a ésta. Su potencial de celda en cualquier momento está dado por la Ecuación 19.1:

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu}$$

A medida que progresa la reacción, disminuye la concentración de iones cobre(II) y aumenta la de iones plata(I). Estos cambios hacen que el potencial del electrodo

◄ Para simplificar, en muchos textos y en la literatura electroquímica el potencial del electrodo derecho en el Ejemplo 19.1 se simboliza con E_{Ag^+} y el electrodo izquierdo, con E_{Cu}. Una forma totalmente exenta de ambigüedad para la descripción del par redox que determina el potencial de estos electrodos consiste en simbolizar los potenciales con $E_{Ag^+/Ag}$ y $E_{Cu^{2+}/Cu}$. A lo largo de este libro se utiliza la descripción menos ambigua, salvo en el caso de pares sencillos de ion metálico/metal, como Ag^+/Ag y Cu^{2+}/Cu, donde el par redox es evidente por el contexto o el esquema de la celda.

de cobre sea más positivo y el del electrodo de plata menos positivo. Como se muestra en la Figura 18.6, el efecto neto de estas modificaciones es una disminución constante del potencial de la celda a medida que se descarga. Por último, las concentraciones de los dos iones mencionados alcanzan sus valores de equilibrio, según lo determina la Ecuación 19.5, y se interrumpe la corriente. En esas condiciones, *el potencial de la celda es cero*. Así pues, *en el equilibrio químico* podría escribirse

$$E_{celda} = 0 = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{Ag} - E_{Cu}$$

o bien

$$E_{derecho} = E_{izquierdo} = E_{Ag} = E_{Cu} \quad (19.6)$$

▶ Recuerde que *son idénticos los potenciales del electrodo de todos los pares redox presentes cuando los sistemas redox están en equilibrio*. Esta generalización se aplica sin importar que las reacciones ocurran directamente en solución o de manera indirecta en una celda galvánica.

Es posible generalizar la Ecuación 19.6 al afirmar que *los potenciales de electrodo de todas las semirreacciones en un sistema de oxidación/reducción son iguales en el estado de equilibrio*. Esta generalización se aplica sin considerar el número de semirreacciones presentes en el sistema, ya que tiene que haber interacciones de todas ellas hasta que los potenciales de electrodo sean idénticos. Por ejemplo, si hay cuatro sistemas de oxidación/reducción en una solución, tienen lugar interacciones de los cuatro, hasta que los potenciales de los cuatro pares redox sean iguales.

Volviendo con la reacción que se muestra en la Ecuación 19.4, la sustitución de los dos potenciales de electrodo con expresiones de Nernst en la Ecuación 19.6 nos conduce a

$$E^0_{Ag} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Ag^+]^2} = E^0_{Cu} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Cu^{2+}]} \quad (19.7)$$

Note que la ecuacion de Nernst se aplica a la semirreacción de plata tal y como aparece en la ecuación ajustada (véase la Ecuación 19.4):

$$2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) \qquad E^0 = 0.799\ V$$

Tras ordenar la Ecuación 19.7 se obtiene

$$E^0_{Ag} - E^0_{Cu} = \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Ag^+]^2} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

Si se invierte el cociente del segundo término logarítmico, se debe cambiar su signo y así la ecuación queda

$$E^0_{Ag} - E^0_{Cu} = \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Ag^+]^2} + \frac{0.0592}{2}\log\frac{[Cu^{2+}]}{1}$$

Por último, se agrupanlos términos logarítmicos para obtener:

$$\frac{2(E^0_{Ag} - E^0_{Cu})}{0.0592} = \log\frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \log K_{eq} \quad (19.8)$$

Los términos de concentraciones en la Ecuación 19.8 son *concentraciones de equilibrio*; la proporción $[Cu^{2+}]/[Ag^+]^2$ en el término logarítmico es, por tanto, *la cons-*

tante de equilibrio de la reacción. Note que el término entre paréntesis en la Ecuación 19.8 es el potencial de celda estándar E^0_{celda}, que en general viene dado por

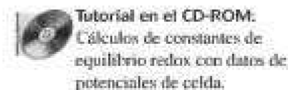
$$E^0_{celda} = E^0_{derecho} - E^0_{izquierdo}$$

También es posible obtener la Ecuación 19.8 del cambio de energía libre de la reacción, como se muestra en la Ecuación 18.7. Al agrupar términos se obtiene

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{nFE^0_{celda}}{RT} \tag{19.9}$$

A 25 °C, después de la conversión a logaritmos en base 10, se escribiría

$$\log K_{eq} = \frac{nE^0_{celda}}{0.0592} = \frac{n(E^0_{derecho} - E^0_{izquierdo})}{0.0592}$$



Tutorial en el CD-ROM: Cálculos de constantes de equilibrio redox con datos de potenciales de celda.

En el caso de la reacción de la Ecuación 19.4, la sustitución de $E^0_{Ag^+/Ag}$ con $E^0_{derecho}$ y la de $E^0_{Cu^{2+}/Cu}$ con $E^0_{izquierdo}$ permite obtener la Ecuación 19.8.

EJEMPLO 19.8

Calcule la constante de equilibrio de la reacción que se muestra en la Ecuación 19.4 a 25 °C.

Con la sustitución de valores numéricos en la Ecuación 19.8, se obtiene

$$\log K_{eq} = \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{2(0.799 - 0.337)}{0.0592} = 15.61$$

$$K_{eq} = \text{antilog } 15.61 = 4.1 \times 10^{15}$$

◄ En cálculos como los mostrados en el Ejemplo 19.8, se aplica la regla de redondeo de antilogaritmos que se detalla en la página 137.

EJEMPLO 19.9

Calcule la constante de equilibrio de la reacción

$$2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_3^-$$

En el Apéndice 5 se observa que

$$2Fe^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} \qquad E^0 = 0.771 \text{ V}$$

$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \qquad E^0 = 0.536 \text{ V}$$

Se multiplicó la primera semirreacción por dos para que el número de moles de Fe^{3+} y Fe^{2+} sea el mismo que en la ecuación global ajustada. Se escribe la ecuación de Nernst de Fe^{3+} basada en la semirreacción para una transferencia de dos electrones, así:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2}$$

(continúa)

y

$$E_{I_3^-/I^-} = E^0_{I_3^-/I^-} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}$$

En equilibrio, los potenciales de electrodo son iguales y

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{I_3^-/I^-}$$

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} = E^0_{I_3^-/I^-} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}$$

Se agrupan términos:

$$\frac{2(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{I_3^-/I^-})}{0.0592} = \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} - \log \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}$$

$$= \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} + \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}$$

$$= \log \frac{[Fe^{2+}]^2[I_3^-]}{[Fe^{3+}]^2[I^-]^3}$$

Advierta que se cambió el signo del segundo término logarítmico al invertir el cociente. Ordenando términos se llega a

$$\log \frac{[Fe^{2+}]^2[I_3^-]}{[Fe^{3+}]^2[I^-]^3} = \frac{2(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{I_3^-/I^-})}{0.0592}$$

Recuerde que aquí los términos son de *concentraciones de equilibrio*, de modo que

$$\log K_{eq} = \frac{2(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{I_3^-/I^-})}{0.0592} = \frac{2(0.771 - 0.536)}{0.0592} = 7.94$$

$$K_{eq} = \text{antilog } 7.94 = 8.7 \times 10^7$$

Se redondea el resultado a dos cifras porque $\log K_{eq}$ contiene sólo dos cifras significativas (las dos que están a la derecha del punto decimal).

RECUADRO 19.2

Expresión general para el cálculo de constantes de equilibrio a partir de potenciales estándar

Considere, para derivar una relación general de cálculo de constantes de equilibrio con datos de potenciales estándar, una reacción en la que la especie A_{red} reacciona con la especie B_{ox} y se obtienen A_{ox} y B_{red}. Las dos reacciones de electrodos son:

$$A_{ox} + ae^- \rightleftharpoons A_{red}$$

$$B_{ox} + be^- \rightleftharpoons B_{red}$$

Se obtiene una ecuación ajustada para la reacción de interés al multiplicar la primera ecuación por b y la segunda por a, es decir,

$$bA_{ox} + bae^- \rightleftharpoons bA_{red}$$
$$aB_{ox} + bae^- \rightleftharpoons aB_{red}$$

Posteriormente, se resta la primera ecuación de la segunda para tener una ecuación ajustada de la reacción redox:

$$bA_{red} + aB_{ox} \rightleftharpoons bA_{ox} + aB_{red}$$

Cuando el sistema está en equilibrio, los potenciales de electrodos E_A y E_B son iguales, es decir,

$$E_A = E_B$$

Al sustituir cada pareja de esta ecuación con la expresión de Nernst, se observa que *en equilibrio*

$$E_A^0 - \frac{0.0592}{ab}\log\frac{[A_{red}]^b}{[A_{ox}]^b} = E_B^0 - \frac{0.0592}{ab}\log\frac{[B_{red}]^a}{[B_{ox}]^a}$$

Y reagrupando

$$E_B^0 - E_A^0 = \frac{0.0592}{ab}\log\frac{[A_{ox}]^b[B_{red}]^a}{[A_{red}]^b[B_{ox}]^a} = \frac{0.0592}{ab}\log K_{eq}$$

Así pues, finalmente se obtiene

$$\log K_{eq} = \frac{ab(E_B^0 - E_A^0)}{0.0592} \qquad (19.10)$$

Observe que muchas reacciones son más complejas que las aquí mostradas, por la participación de H^+, OH^- y otras especies.

◄ Note que el producto ab es el número total de electrones que se gana con la reducción (y se pierde con la oxidación), representado por la ecuación redox ajustada. Así pues, si $a = b$, no es necesario multiplicar las semirreacciones por a y b. Cuando $a = b = n$, la constante de equilibrio se determina con

$$\log K_{eq} = \frac{n(E_B^0 - E_A^0)}{0.0592}$$

EJEMPLO 19.10

Calcule la constante de equilibrio de la reacción:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 5MnO_2(s) + 4H^+$$

De conformidad con el Apéndice 5:

$$2MnO_4^- + 8H^+ + 6e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 4H_2O \qquad E^0 = +1.695\ V$$

(continúa)

$$3MnO_2(s) + 12H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 3Mn^{2+} + 6H_2O \qquad E^0 = +1.23 \text{ V}$$

Una vez más, se multiplican ambas ecuaciones por números enteros para que el número de electrones sea igual. Cuando el sistema está en equilibrio,

$$E_{MnO_4^-/MnO_2} = E_{MnO_2/Mn^{2+}}$$

$$1.695 - \frac{0.0592}{6}\log\frac{1}{[MnO_4^-]^2[H^+]^8} = 1.23 - \frac{0.0592}{6}\log\frac{[Mn^{2+}]^3}{[H^+]^{12}}$$

Al invertir el término logarítmico de la derecha y reordenar, se obtiene

$$\frac{6(1.695 - 1.23)}{0.0592} = \log\frac{1}{[MnO_4^-]^2[H^+]^8} + \log\frac{[H^+]^{12}}{[Mn^{2+}]^3}$$

La adición de los dos términos logarítmicos conduce a

$$\frac{6(1.695 - 1.23)}{0.0592} = \log\frac{[H^+]^{12}}{[MnO_4^-]^2[Mn^{2+}]^3[H^+]^8}$$

$$47.1 = \log\frac{[H^+]^4}{[MnO_4^-]^2[Mn^{2+}]^3} = \log K_{eq}$$

$$K_{eq} = \text{antilog } 47.1 = 1 \times 10^{47}$$

Observe que el resultado final tiene un solo dígito significativo.

Resumen de hoja de cálculo En el segundo ejercicio del Capítulo 10 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se calculan potenciales de celda y constantes de equilibrio. Se muestra una hoja de cálculo para el cálculo de potenciales de celda y constantes de equilibrio en reacciones sencillas. En dicha hoja, se calculan $E_{izquierdo}$, $E_{derecho}$, E_{celda}, E^0_{celda}, $\log K_{eq}$ y K_{eq}.

19D CONSTRUCCIÓN DE CURVAS DE VALORACIONES REDOX

Muchos indicadores redox responden a cambios del potencial de electrodos, de modo que el eje vertical de las curvas de valoraciones de oxidación/reducción generalmente es un potencial de electrodo en lugar de las funciones p logarítmicas utilizadas en las curvas de formación de complejos y de valoraciones por neutralización. En el Capítulo 18 se menciona que existe relación logarítmica entre el potencial de electrodos y la concentración del analito o de valorante; como consecuencia, las curvas de valoraciones redox son similares, en su aspecto, a las de otros tipos de valoraciones donde la ordenada es una función p.

19D.1. Potenciales de electrodo durante valoraciones redox

Considere la valoración redox del hierro(II) con una solución patrón de cerio(IV). Este método se utiliza en general en la determinación del hierro en diversos tipos de muestras. La reacción de valoración es:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Se trata de una reacción que es rápida y reversible, de modo que el sistema está en equilibrio durante toda la valoración. Por consiguiente, los potenciales de electrodo de las dos semirreacciones son siempre idénticos (Ecuación 19.6), es decir,

◄ Recuerde que *los potenciales de electrodo de todas las semirreacciones son idénticos* cuando un sistema redox está en equilibrio. Esta generalización se aplica tanto si las reacciones ocurren directamente en solución como si tienen lugar de manera indirecta en una celda galvánica.

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{sistema}$$

donde $E_{sistema}$ es el **potencial del sistema**. Si se agrega un indicador redox a esta solución, la proporción de las concentraciones de sus formas oxidada y reducida debe ajustarse de modo que el potencial de electrodo del indicador, E_{In}, también sea igual al potencial del sistema. Así, utilizando la Ecuación 19.6 se puede expresar

$$E_{In} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{sistema}$$

Es posible calcular el potencial de electrodo de un sistema a partir de datos de potenciales estándar. Así pues, en la reacción considerada la mezcla de valoración se trata como si fuera parte de la siguiente celda hipotética:

$$EEH \| Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt$$

donde EEH simboliza el electrodo normal o estándar de hidrógeno (del inglés SHE, Standard Hidrogen Electrode). El potencial del electrodo de platino respecto del electrodo normal o estándar de hidrógeno se determina por las tendencias del hierro(III) y cerio(IV) a aceptar electrones, (es decir, a que ocurran las semirreacciones siguientes:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

En equilibrio, la proporción de la concentración de las formas oxidada y reducida de las dos especies es tal que su afinidad por los electrones (y, por tanto, sus potenciales de electrodo) son idénticas. Note que estas proporciones de concentraciones varían de manera continua durante la valoración, tal y como debe hacerlo $E_{sistema}$. Los puntos finales se determinan con base en la variación característica de $E_{sistema}$ que surge durante la valoración.

◄ Muchos puntos finales en valoraciones de oxidación/reducción se basan en cambios rápidos de $E_{sistema}$ ocurridos en el punto de equivalencia químico o cerca de él.

Puesto que $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{sistema}$, los datos para una curva de valoración se pueden obtener al aplicar la ecuación de Nernst para las semirreacciones del cerio(IV) *o* del hierro(III). Sin embargo, una u otra resultan más convenientes según la etapa de la valoración de que se trate. Antes del punto de equivalencia, las concentraciones analíticas de Fe(II), Fe(III) y Ce(III) están disponibles de inmediato a partir de los datos volumétricos y la estequiometría de la reacción, mientras que la cantidad muy baja de Ce(IV) puede obtenerse sólo mediante cálculos basados en la constante de equilibrio. Más allá del punto de equivalencia, prevalece una situación distinta, en la que es posible evaluar directamente las concentraciones de Ce(III), Ce(IV) y Fe(III) con base en los datos volumétricos, mientras que las Fe(II) son bajas y más difíciles de determinar. Así pues, en esta región la ecuación de Nernst para la pareja de cerio es la más conveniente. En el punto de equivalencia, existe otra

◄ Antes del punto de equivalencia, los cálculos de $E_{sistema}$ se facilitan al máximo si se utiliza la ecuación de Nernst para el analito. Después de dicho punto, se recurre a la ecuación de Nernst para el valorante.

situación distinta: es posible evaluar las concentraciones de Fe(III) y Ce(III) por estequiometría, mientras que las de Fe(II) y Ce(IV) son necesariamente muy bajas. En la sección siguiente se describe un método de cálculo del potencial en el punto de equivalencia.

Potenciales en el punto de equivalencia

En el punto de equivalencia, las concentraciones de cerio(IV) y hierro(II) son insignificantes y no pueden deducirse con la estequiometría de la reacción. Por fortuna, los potenciales del punto de equivalencia se pueden calcular fácilmente al aprovechar el hecho de que las dos especies de reactivos y las dos de productos tienen proporciones de concentración conocidas en la equivalencia química.

En el punto de equivalencia de la titulación de hierro(II) con cerio(IV), el potencial del sistema está dado por

$$E_{eq} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0.0592}{1}\log\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

y

$$E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0.0592}{1}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

La suma de estas dos expresiones es

► El cociente de concentración en la Ecuación 19.11 *no* es la proporción común de concentraciones de producto y de reactivos que aparece en las expresiones de constantes de equilibrio.

$$2E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0.0592}{1}\log\frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]} \qquad (19.11)$$

La definición del punto de equivalencia requiere que

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$
$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

La sustitución de estas igualdades en la Ecuación 19.11 hace que el cociente de concentración sea igual a la unidad y que el término logarítmico se convierta en cero:

$$2E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0.0592}{1}\log\frac{\cancel{[Ce^{3+}]}\cancel{[Ce^{4+}]}}{\cancel{[Ce^{4+}]}\cancel{[Ce^{3+}]}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$$

$$E_{eq} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{2} \qquad (19.12)$$

El Ejemplo 19.11 ilustra cómo se obtiene el potencial en el punto de equivalencia para una reacción más compleja.

EJEMPLO 19.11

Obtenga la expresión del potencial en el punto de equivalencia para la valoración de 0.0500 M U^{4+} con 0.1000 M Ce^{4+}. Suponga que ambas soluciones son 1.0 M en H_2SO_4.

$$U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+$$

Según el Apéndice 5,

$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow U^{4+} + 2H_2O \qquad E^0 = 0.334\ V$$
$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0'} = 1.44\ V$$

Aquí, se utiliza el potencial formal del Ce^{4+} en 1.0 M H_2SO_4.

Se procede como en el cálculo del punto de equivalencia de cerio(IV)/hierro(II) y se escribe

$$E_{eq} = E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$
$$E_{eq} = E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Combinar los términos logarítmicos requiere multiplicar la primera ecuación por dos para obtener

$$2E_{eq} = 2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} - 0.0592 \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

Sumar esto a la ecuación previa conduce a

$$3E_{eq} = 2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0.0592 \log \frac{[U^{4+}][Ce^{3+}]}{[UO_2^{2+}][Ce^{4+}][H^+]^4}$$

Sin embargo, en el punto de equivalencia

$$[U^{4+}] = [Ce^{4+}]/2$$

y

$$[UO_2^{2+}] = [Ce^{3+}]/2$$

Al sustituir estas ecuaciones y tras agrupar términos, se obtiene

$$E_{eq} = \frac{2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{3} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{2[Ce^{4+}][Ce^{3+}]}{2[Ce^{3+}][Ce^{4+}][H^+]^4}$$
$$= \frac{2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{3} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{1}{[H^+]^4}$$

Se observa que el potencial en el punto de equivalencia depende del pH para esta valoración.

◀ Recuerde que se utiliza la notación prima para indicar potenciales formales. Así pues, el potencial formal de Ce^{4+}/Ce^{3+} en 1.0 M H_2SO_4 se simboliza con $E^{0'}$.

19D.2. La curva de valoración

Considere la valoración de 50.00 mL de 0.0500 M Fe^{2+} con 0.1000 M Ce^{4+} en un medio que es en todo momento 1.0 M en H_2SO_4. Los datos de potenciales formales

de ambos procesos de semiceldas están disponibles en el Apéndice 4 y se utilizan para los cálculos. Por tanto,

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0\prime} = 1.44 \text{ V } (1 \text{ M } H_2SO_4)$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^{0\prime} = 0.68 \text{ V } (1 \text{ M } H_2SO_4)$$

Potencial inicial

La solución no contiene especies de cerio antes de agregar el valorante, pero siempre habrá una pequeña cantidad de Fe^{3+}, debida a la oxidación de Fe^{2+} por el aire. En cualquier caso, no se cuenta con información suficiente para calcular el potencial inicial.

Potencial después de la adición de 5.00 mL de cerio(IV)

▶ Recuerde que la ecuación de esta reacción es:

$$Fe^{3+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Cuando se agrega oxidante, se forman Ce^{3+} y Fe^{3+}, de modo que la solución tiene concentraciones apreciables y fácilmente calculables de tres de los participantes, mientras que la del cuarto, Ce^{4+}, es insignificante. Por lo tanto, es más conveniente utilizar las concentraciones de las dos especies de hierro para calcular el potencial de electrodo del sistema.

La concentración de equilibrio de Fe(III) es igual a su concentración analítica menos la concentración de equilibrio de Ce(IV) libre:

$$[Fe^{3+}] = \frac{5.00 \times 0.1000}{50.00 + 5.00} - [Ce^{4+}] = \frac{0.500}{55.00} - [Ce^{4+}]$$

De manera similar, la concentración de Fe^{2+} viene dada por su molaridad más la concentración de equilibrio de $[Ce^{4+}]$ libre:

$$[Fe^{2+}] = \frac{50.00 \times 0.0500 - 5.00 \times 0.1000}{55.00} + [Ce^{4+}] = \frac{2.00}{55.00} + [Ce^{4+}]$$

En general, las reacciones redox utilizadas en las valoraciones son suficientemente completas para que la concentración en el equilibrio de una de las especies (en este caso, $[Ce^{4+}]$) sea insignificante respecto de las otras especies presentes en la solución. Así pues, las dos ecuaciones precedentes pueden simplificarse a

▶ En sentido estricto, las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} se deben corregir respecto de la concentración de Ce^{4+} libre. Esta corrección hace que aumente $[Fe^{2+}]$ y disminuya $[Fe^{3+}]$. La cantidad de Ce^{4+} libre suele ser tan pequeña que la corrección puede ser despreciable en ambos casos.

$$[Fe^{3+}] = \frac{0.500}{55.00} \qquad y \qquad [Fe^{2+}] = \frac{2.00}{55.00}$$

La sustitución de $[Fe^{2+}]$ y $[Fe^{3+}]$ en la ecuación de Nernst permite obtener

$$E_{sistema} = +0.68 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{2.00/55.00}{0.20/55.00} = 0.64 \text{ V}$$

Advierta que se eliminan los volúmenes en el numerador y el denominador, lo que indica que el potencial es independiente de la dilución. Tal independencia persiste hasta que la solución es tan diluida que ya no son válidos los dos supuestos utilizados en el cálculo.

Vale la pena resaltar de nuevo que la utilización de la ecuación de Nernst en el sistema cerio(IV)/cerio(III) arrojaría el mismo valor para $E_{sistema}$, pero su utilización también requeriría calcular $[Ce^{4+}]$ con la constante de equilibrio de la reacción.

TABLA 19.2

Potenciales de electrodo medidos frente al electrodo normal de hidrógeno en valoraciones con 0.100 M Ce^{4+}

	Potencial (V) frente a SHE*		
Volumen de reactivo (mL)	50.00 mL de 0.0500 M Fe^{2+}		50.00 mL de 0.02500 M U^{4+}
5.00	0.64		0.316
15.00	0.69		0.339
20.00	0.72		0.352
24.00	0.76		0.375
24.90	0.82		0.405
25.00	**1.06**	← **Punto de equivalencia** →	**0.703**
25.10	1.30		1.30
26.00	1.36		1.36
30.00	1.40		1.40

* La concentración de H_2SO_4 es tal que $[H^+] = 1.0$ durante todo el proceso en ambas valoraciones.

Los potenciales adicionales necesarios para definir la curva de valoración antes del punto de equivalencia pueden obtenerse de manera similar. Estos datos aparecen en la Tabla 19.2. El lector tal vez desee confirmar uno o dos de esos valores.

Potencial en el punto de equivalencia

La sustitución de los dos potenciales formales en la Ecuación 19.12 permite obtener

$$E_{eq} = \frac{E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + E^{0'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{2} = \frac{1.44 + 0.68}{2} = 1.06 \text{ V}$$

Potencial después de la adición de 25.10 mL de cerio(IV)

La concentración molar de cerio(III), cerio(IV) y hierro(III) se calcula fácilmente en este punto, no así la de hierro(II). Por tanto, los cálculos de $E_{sistema}$ basados en la semirreacción de cerio son más convenientes. Las concentraciones de las dos especies de iones cerio son

$$[Ce^{3+}] = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.10} - [Fe^{2+}] \approx \frac{2.500}{75.10}$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{25.10 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{75.10} + [Fe^{2+}] \approx \frac{0.010}{75.10}$$

Aquí, la concentración de hierro(II) es insignificante si se compara con las concentraciones analíticas de las dos especies de cerio. La sustitución de la pareja de cerio en la ecuación de Nernst conduce a

$$E = +1.44 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = +1.44 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{2.500/75.10}{0.010/75.10}$$
$$= +1.30 \text{ V}$$

► En contraste con otras curvas de valoración analizadas en capítulos previos, las de oxidación/reducción son *independientes* de la concentración de reactivos, salvo en soluciones muy diluidas.

Los demás potenciales posteriores a la equivalencia mostrados en la Tabla 19.2 se obtienen de manera similar.

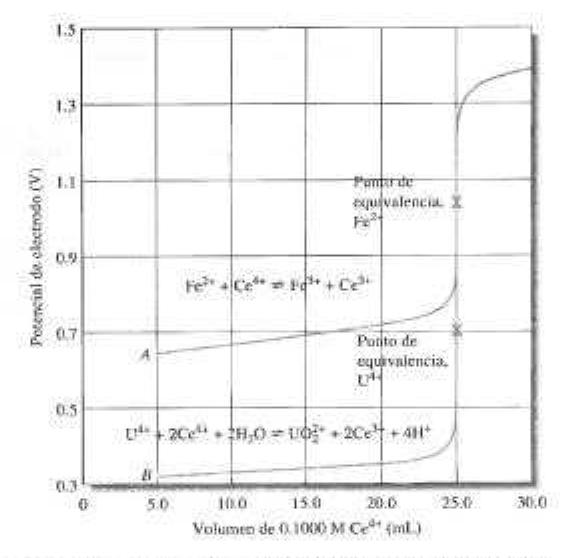
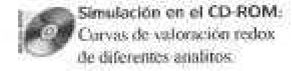


Figura 19.3. Curvas de valoración con 0.1000 M Ce^{4+}. Curva *A*: valoración de 50.00 mL de 0.05000 M Fe^{2+}. Curva *B*: valoración de 50.00 mL de 0.02500 M U^{4+}.



Simulación en el CD-ROM: Curvas de valoración redox de diferentes analitos.

► ¿Por qué es imposible calcular el potencial del sistema antes de agregar el valorante?

► Las curvas de valoración redox son simétricas cuando los reactivos se combinan en proporción 1:1. De no ser así, son asimétricas.

La curva de valoración del hierro(II) con cerio(IV) aparece como *A* en la Figura 19.3. Se asemeja mucho a las curvas de valoraciones por neutralización, precipitación y formación de complejos, con el punto de equivalencia indicado por un rápido cambio en la función de la ordenada. Una valoración con 0.00500 M hierro(II) y 0.01000 M cerio(IV) genera una curva que es, para todo fin práctico, idéntica a la ya obtenida, puesto que el potencial de electrodo del sistema es independiente de la dilución. En la Figura 19.4 se muestra una hoja de cálculo para determinar $E_{sistema}$ en función del volumen de cerio(IV) añadido.

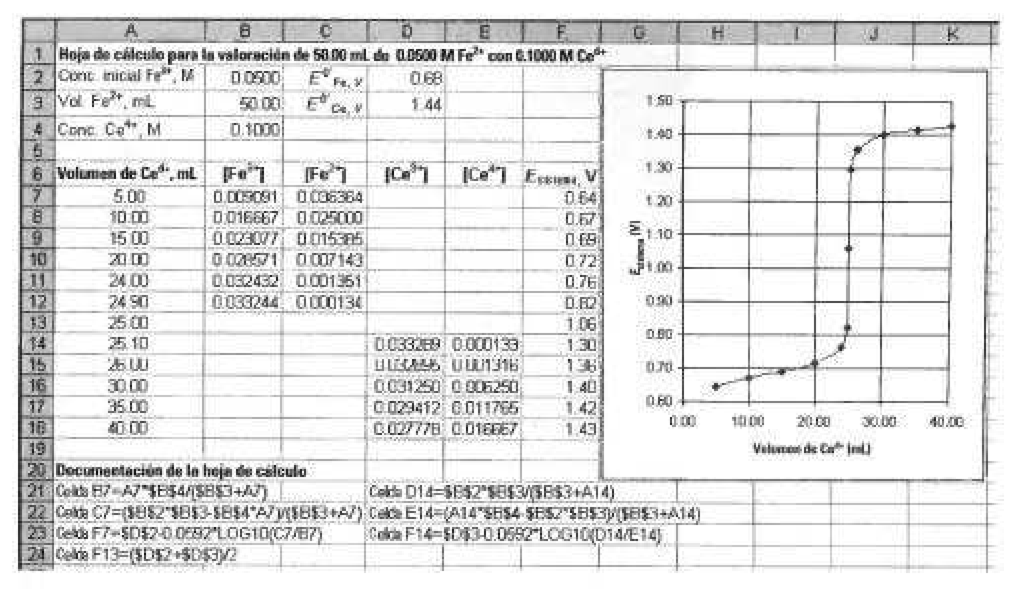
Los datos de la tercera columna de la Tabla 19.2 aparecen en la gráfica de la Figura 19.3 como curva *B* para comparar las dos valoraciones. Las dos curvas son idénticas para volúmenes mayores de 25.10 mL, ya que las concentraciones de las dos especies de cerio son iguales en esa región. También es interesante observar que la curva de hierro(II) es simétrica en la cercanía del punto de equivalencia, no así la del uranio(IV). En general, las curvas de valoración redox son simétricas si el analito y el valorante reaccionan en proporción molar 1:1.

EJEMPLO 19.12

Calcule los datos y prepare una curva de valoración para la reacción de 50.00 mL de 0.02500 M U^{4+} con 0.1000 M Ce^{4+}. La solución es 1.0 M en H_2SO_4 durante toda la valoración. (Para simplificar, se supone que $[H^+]$ es prácticamente 1.0 M para esta solución.)

La reacción analítica es:

$$U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+$$



	A	B	C	D	E	F
1	**Hoja de cálculo para la valoración de 50.00 mL de 0.0500 M Fe^{2+} con 0.1000 M Ce^{4+}**					
2	Conc. inicial Fe^{2+}, M	0.0500	E^0_{Fe}, V	0.68		
3	Vol. Fe^{2+}, mL	50.00	E^0_{Ce}, V	1.44		
4	Conc. Ce^{4+}, M	0.1000				
5						
6	**Volumen de Ce^{4+}, mL**	$[Fe^{3+}]$	$[Fe^{2+}]$	$[Ce^{3+}]$	$[Ce^{4+}]$	$E_{sistema}$, V
7	5.00	0.009091	0.036364			0.64
8	10.00	0.016667	0.025000			0.67
9	15.00	0.023077	0.015385			0.69
10	20.00	0.028571	0.007143			0.72
11	24.00	0.032432	0.001351			0.76
12	24.90	0.033244	0.000134			0.82
13	25.00					1.06
14	25.10			0.033289	0.000133	1.30
15	26.00			[illegible]	0.001316	1.36
16	30.00			0.031250	0.006250	1.40
17	35.00			0.029412	0.011765	1.42
18	40.00			0.027778	0.016667	1.43
19						
20	**Documentación de la hoja de cálculo**					
21	Celda B7=A7*$B$4/($B$3+A7)			Celda D14=$B$2*$B$3/($B$3+A14)		
22	Celda C7=($B$2*$B$3-$B$4*A7)/($B$3+A7)			Celda E14=(A14*$B$4-$B$2*$B$3)/($B$3+A14)		
23	Celda F7=$D$2-0.0592*LOG10(C7/B7)			Celda F14=$D$3-0.0592*LOG10(D14/E14)		
24	Celda F13=($D$2+$D$3)/2					

Figure 19.4. Hoja de cálculo y gráficas de la valoración de 50.00 mL de 0.0500 M Fe^{2+} con 0.1000 M Ce^{4+}. Antes del punto de equivalencia, el potencial del sistema se calcula a partir de las concentraciones de Fe^{3+} y Fe^{2+}. Después de dicho punto, las concentraciones de Ce^{4+} y Ce^{3+} se utilizan en la ecuación de Nernst. La concentración de Fe^{3+} en la celda B7 se determina a partir del número de milimoles de Ce^{4+} añadidos y dividiendo entre el volumen total de la disolución. La fórmula empleada para el primer volumen de valorante añadido se muestra en la documentación de la celda A21. En la celda C7, la magnitud de $[Fe^{2+}]$ se calcula como el número inicial de milimoles de Fe^{2+} presente menos el número de milimoles de Fe^{3+} formado y dividido entre el volumen total de la disolución. La celda de documentación A22 indica la fórmula para el volumen de 5.00 mL. El potencial del sistema antes del punto de equivalencia se calcula en las celdas F7:F12 con la ecuación de Nernst, expresada para el primer volumen con la fórmula que aparece en la celda de documentación A23. En la celda F13, el potencial del punto de equivalencia se determina con el promedio de los dos potenciales formales, como aparece en la celda de documentación A24. Después del punto de equivalencia, la concentración de cerio(III) (celda D14) se establece a partir del número de milimoles de Fe^{2+} que está presente inicialmente dividido entre el volumen total de la solución, como se ilustra para el volumen de 25.10 mL con la fórmula de la celda de documentación D21. La concentración de cerio(IV) (celda E14) se determina como el número total de milimoles de cerio(IV) añadidos menos el número de mmoles de Fe^{2+} inicial y dividido entre el volumen total de la solución, según muestra la celda de documentación D22. El potencial del sistema en la celda F14 se obtiene de la ecuación de Nernst como se muestra en la celda de documentación D23. El gráfico es la curva de valoración resultante.

y, de conformidad con el Apéndice 5,

$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow U^{4+} + 2H_2O \qquad E^0 = 0.334\ V$$

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0'} = 0.144\ V$$

Potencial después de agregar 5.00 mL de Ce^{4+}

$$\text{cantidad original de } U^{4+} = 50.00\ \text{mL } U^{4+} \times 0.02500\ \frac{\text{mmol } U^{4+}}{\text{mL } U^{4+}}$$

$$= 1.250\ \text{mmol } U^{4}$$

(continúa)

$$\text{cantidad de } Ce^{4+} \text{ añadida} = 5.00 \text{ mL } Ce^{4+} \times 0.1000 \frac{\text{mmol } Ce^{4+}}{\text{mL } Ce^{4+}}$$

$$= 0.5000 \text{ mmol } Ce^{4+}$$

$$\text{cantidad de } U^{4+} \text{ remanente} = 1.250 \text{ mmol } U^{4+} - 0.2500 \text{ mmol } UO_2^{2+} \times \frac{1 \text{ mmol } U^{4+}}{1 \text{ mmol } UO_2^{2+}}$$

$$= 1.000 \text{ mmol } U^{4+}$$

$$\text{volumen total de solución} = (50.00 + 5.00) \text{ mL} = 55.00 \text{ mL}$$

$$\text{concentración de } U^{4+} \text{ remanente} = \frac{1.000 \text{ mmol } U^{4+}}{55.00 \text{ mL}}$$

$$\text{concentración de } UO_2^{2+} \text{ formado} = \frac{0.5000 \text{ mmol } Ce^{4+} \times \dfrac{1 \text{ mmol } UO_2^{2+}}{2 \text{ mmol } Ce^{4+}}}{55.00 \text{ mL}}$$

$$= \frac{0.2500 \text{ mmol } UO_2^{2+}}{55.00 \text{ mL}}$$

Al aplicar la ecuación de Nernst para UO_2^{2+} se obtiene

$$E = 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

$$= 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}](1.00)^4}$$

Al sustituir la concentración de las dos especies de uranio se tiene

$$E = 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1.000 \text{ mmol } U^{4+}/55.00 \text{ mL}}{0.2500 \text{ mmol } UO_2^{2+}/55.00 \text{ mL}}$$

$$= 0.316 \text{ V}$$

En la tercera columna de la Tabla 19.2 se muestran otros datos de para puntos anteriores a la equivalencia, calculados de la misma manera.

Potencial del punto de equivalencia

Siguiendo el procedimiento detallado en el Ejemplo 19.11 se obtiene

$$E_{eq} = \frac{(2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}})}{3} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{1}{[H^+]^4}$$

Tras la sustitución resulta

$$E_{eq} = \frac{2 \times 0.334 + 1.44}{3} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{1}{(1.00)^4}$$

$$= \frac{2 \times 0.334 + 1.44}{3} = 0.703 \text{ V}$$

Potencial después de añadir 25.10 mL de Ce^{4+}

$$\text{volumen total de solución} = 75.10 \text{ mL}$$

$$\text{cantidad original de } U^{4+} = 50.00 \text{ mL } U^{4+} \times 0.02500 \frac{\text{mmol } U^{4+}}{\text{mL } U^{4+}}$$

$$= 1.250 \text{ mmol } U^{4+}$$

$$\text{cantidad de } Ce^{4+} \text{ añadidos} = 25.10 \text{ mL } Ce^{4+} \times 0.1000 \frac{\text{mmol } Ce^{4+}}{\text{mL } Ce^{4+}}$$

$$= 2.510 \text{ mmol } Ce^{4+}$$

$$\text{concentración de } Ce^{3+} \text{ formado} = \frac{1.250 \text{ mmol } U^{4+} \times \dfrac{2 \text{ mmol } Ce^{3+}}{\text{mmol } U^{4+}}}{75.10 \text{ mL}}$$

concentración de Ce^{4+} remanente

$$= \frac{2.510 \text{ mmol } Ce^{4+} - 2.500 \text{ mmol } Ce^{3+} \times \dfrac{1 \text{ mmol } Ce^{4+}}{\text{mmol } Ce^{3+}}}{75.10 \text{ mL}}$$

La sustitución en la expresión del potencial formal nos muestra

$$E = 1.44 - 0.0592 \log \frac{2.500/75.10}{0.010/75.10} = 1.30 \text{ V}$$

La Tabla 19.2 contiene otros datos posteriores al punto de equivalencia obtenidos de la misma manera.

RECUADRO 19.3

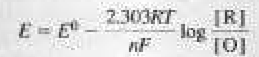
Ecuación maestra inversa para las curvas de valoración redox

Valores α de especies redox

Los valores alfa que se utilizan para describir los equilibrios ácido-básicos y de complejación también son útiles en los equilibrios redox. Con el fin de calcular los valores α, debe despejarse la ecuación de Nernst para la proporción de la concentración de la especie reducida sobre la especie oxidada. Se emplea una aproximación similar a la de Levie[2]. Puesto que

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[R]}{[O]}$$

es posible escribir



$$\frac{[R]}{[O]} = 10^{-\frac{nF(E - E^0)}{2.303RT}} = 10^{-n\theta(E - E^0)}$$

(continúa)



Simulación en el CD-ROM: Gráficas alfa de diversos sistemas redox que contienen uno o más pares redox activos.

[2] R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, *323*, 347-355.

donde a 25 °C se tiene:

$$f = \frac{F}{2.303RT} = \frac{1}{0.0592}$$

Ahora, es posible calcular las fracciones α del total [R] + [O] como aquí se muestra:

$$\alpha_R = \frac{[R]}{[R] + [O]} = \frac{[R]/[O]}{[R]/[O] + 1} = \frac{10^{-nf(E-E^0)}}{10^{-nf(E-E^0)} + 1}$$

Como ejercicio, trate de demostrar que

$$\alpha_R = \frac{1}{10^{-nf(E^0-E)} + 1}$$

y que

$$\alpha_O = 1 - \alpha_R = \frac{1}{10^{-nf(E-E^0)} + 1}$$

Por tanto, es posible reordenar las ecuaciones de la forma siguiente:

$$\alpha_R = \frac{10^{-nfE}}{10^{-nfE} + 10^{-nfE^0}} \qquad \alpha_O = \frac{10^{-nfE^0}}{10^{-nfE} + 10^{-nfE^0}}$$

Los valores α se expresan de esta manera para que tengan forma similar a los de un ácido monoprótico débil (Capítulo 14):

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \qquad \alpha_1 = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$

o, de otra manera

$$\alpha_0 = \frac{10^{-pH}}{10^{-pH} + 10^{-pK_a}} \qquad \alpha_1 = \frac{10^{-pK_a}}{10^{-pH} + 10^{-pK_a}}$$

Advierta las formas muy similares de los valores α de las especies redox y el ácido monoprótico débil. El término 10^{-nfE} en la expresión redox es análogo a 10^{-pH} en la del caso ácido-base, mientras que el término 10^{-nfE^0} lo es respecto de 10^{-pK_a}. Estas analogías se vuelven más evidentes al elaborar la gráfica de α_O y α_R frente a E de la misma manera que en la gráfica de α_0 y α_1 frente al pH. Es importante reconocer que se obtienen estas expresiones relativamente directas de los valores alfa redox sólo con semirreacciones redox que tienen estequiometría 1:1. Las expresiones se vuelven mucho más complejas con otros valores estequiométricos, que no se consideran aquí. En los casos sencillos, las ecuaciones constituyen una forma nítida de visualizar la química redox y calcular los datos para curvas de valoración redox. Si se cuenta con datos de potenciales formales en un medio de fuerza iónica constante, es posible utilizar los valores $E^{0'}$ en lugar de los valores E^0 en las expresiones α.

A continuación, se examina gráficamente la dependencia de los valores α respecto del potencial E. Se determina esta dependencia para los pares Fe^{3+}/Fe^{2+}

y Ce^{4+}/Ce^{3+} en 1 M H_2SO_4, donde se conocen los potenciales formales. En relación con dichos pares, las expresiones α están dadas por:

$$\alpha_{Fe^{2+}} = \frac{10^{-\beta E}}{10^{-\beta E} + 10^{-\beta E^{0'}_{Fe}}} \qquad \alpha_{Fe^{3+}} = \frac{10^{-\beta E^{0'}_{Fe}}}{10^{-\beta E} + 10^{-\beta E^{0'}_{Fe}}}$$

$$\alpha_{Ce^{3+}} = \frac{10^{-\beta E}}{10^{-\beta E} + 10^{-\beta E^{0'}_{Ce}}} \qquad \alpha_{Ce^{4+}} = \frac{10^{-\beta E^{0'}_{Ce}}}{10^{-\beta E} + 10^{-\beta E^{0'}_{Ce}}}$$

Note que la *única* diferencia en las expresiones para los dos conjuntos de valores α corresponde a los dos potenciales formales diferentes, $E^{0'}_{Fe} = 0.68$ V y $E^{0'}_{Ce} = 1.44$ V en 1 M H_2SO_4. El efecto de esta diferencia es evidente en las gráficas α. Puesto que $n = 1$ para ambos pares, no aparece en esas ecuaciones para α.

La gráfica de los valores α se muestra en la Figura 19R.2. Se calculan los valores α a intervalos de 0.05 V desde 0.50 hasta 1.75 V. Las formas de las gráficas α son idénticas a las de sistemas ácido-base (Capítulos 14 y 15), como cabría esperar por la forma de las expresiones análogas.

Vale la pena señalar que normalmente se piensa en calcular el potencial de un electrodo para un sistema redox a partir de la concentración, en lugar de a la inversa. De igual modo que el pH es la variable independiente en los cálculos de α con sistemas ácido-base, el potencial lo es en los cálculos redox. Resulta mucho más sencillo calcular α para una serie de valores de potenciales que despejar las expresiones de potencial a partir de valores dados de α.

Enfoque de la ecuación maestra invertida

En todos los puntos de la valoración, las concentraciones de Fe^{3+} y Ce^{3+} son iguales a partir de la estequiometría. Dicho de otra manera:

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

Figure 19R.2. Gráfica alfa del sistema Fe^{2+}/Ce^{4+}.

(continúa)

Basándose en los valores α y las concentraciones y volúmenes de los reactivos, es posible escribir

$$\alpha_{Fe^{2+}} \frac{V_{Fe}c_{Fe}}{V_{Fe} + V_{Ce}} = \alpha_{Ce^{3+}} \frac{V_{Ce}c_{Ce}}{V_{Fe} + V_{Ce}}$$

donde V_{Fe} y c_{Fe} son el volumen y concentración iniciales, respectivamente, del Fe^{2+} presente, mientras que V_{Ce} y c_{Ce} lo son del valorante. Multiplicar ambos miembros de la ecuación por $V_{Fe} + V_{Ce}$ y dividir en ambos lados por $V_{Fe}c_{Fe}\alpha_{Ce^{3+}}$, permite obtener

$$\phi = \frac{V_{Ce}c_{Ce}}{V_{Fe}c_{Fe}} = \frac{\alpha_{Fe^{2+}}}{\alpha_{Ce^{3+}}}$$

donde ϕ es la magnitud o extensión de la valoración (fracción valorada). Así, se sustituyen las expresiones obtenidas anteriormente para los valores α y se llega a:

$$\phi = \frac{\alpha_{Fe^{2+}}}{\alpha_{Ce^{3+}}} = \frac{1 + 10^{-f(E^0_{Fe} - E)}}{1 + 10^{-f(E - E^0_{Ce})}}$$

donde E es ahora el potencial del sistema. Posteriormente, se sustituyen los valores de E en incrementos de 0.5 V, de 0.5 a 1.40 V, en la ecuación, para calcular ϕ y representar gráficamente los datos resultantes, como se muestra en la Figura 19R.3. Se agrega un punto adicional en 1.42 V, puesto que 1.45 V hacen que el valor ϕ sea superior a 2. Compare esta gráfica con la de la Figura 19.4, generada con el enfoque estequiométrico convencional.

En este punto, se debe indicar que algunas expresiones de valoraciones redox son más complejas que las presentadas aquí para una situación básica con proporción 1:1. Si al lector le interesa conocer la ecuación maestra para valoraciones redox dependientes del pH y otras situaciones, consulte el artículo de Levie ya mencionado. También puede encontrar detalles de los cálculos para las dos gráficas de este recuadro en el Capítulo 10 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*.

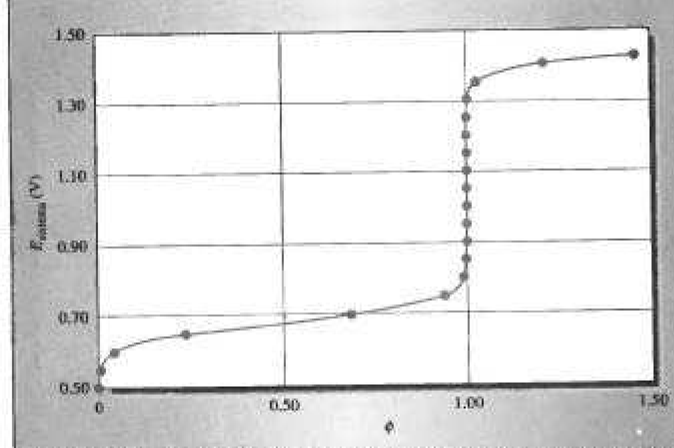


Figura 19R.3. Curva de valoración calculada utilizando la ecuación maestra inversa. La magnitud de la valoración ϕ se calcula para diversos valores del potencial de sistema $E_{sistema}$, mientras que en la gráfica se representa $E_{sistema}$ frente a ϕ.

19D.3. Efecto de las variables en las curvas de valoraciones redox

En capítulos anteriores, se consideran los efectos de la concentración de reactivos y del grado de avance o extensión de la reacción en las curvas de valoración. Aquí se describen los efectos de estas variables en las curvas de valoraciones de oxidación/reducción.

Concentración de los reactivos

Como se ha visto anteriormente, $E_{sistema}$ suele ser independiente de la dilución en el caso de una valoración de oxidación/reducción. Por consiguiente, las curvas de valoración redox también tienden a la independencia respecto de las concentraciones del analito y reactivos. Esta característica contrasta abiertamente con la observada en otros tipos de curvas de valoración estudiados hasta este punto.

Grado de extensión de la reacción

El cambio del potencial en la región del punto de equivalencia de una valoración de oxidación/reducción es mayor a medida que avanza la reacción. Este efecto se muestra en las dos curvas de la Figura 19.3. La constante de equilibrio de la reacción de cerio(IV) con el hierro(III) es 7×10^{12}, y la de uranio(IV), de 2×10^{37}. El efecto del grado de extensión de la reacción se muestra en la Figura 19.5, donde se ilustran curvas de valoración de un reductor hipotético, que tiene un potencial de electrodo estándar de 0.20 V, con varios oxidantes hipotéticos, con potenciales estándar que varían entre 0.40 y 1.20 V; las constantes de equilibrio correspondientes se sitúan entre

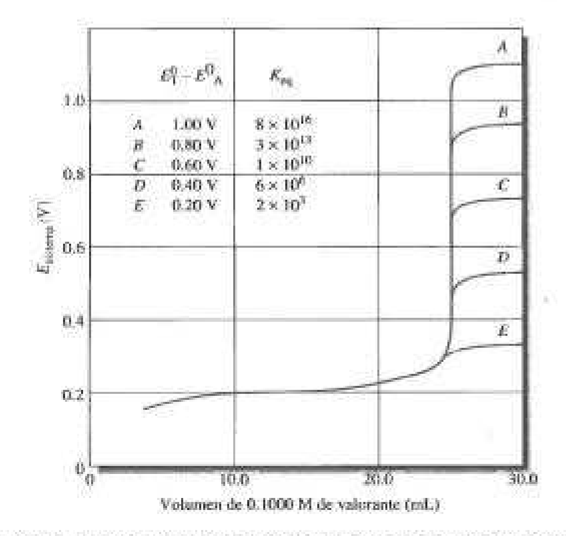


Figura 19.5. Efecto del potencial de electrodo del valorante en el grado de avance o extensión de la reacción. El potencial de electrodo estándar del analito (E^0_A) es 0.200 V; comenzando con la curva *A*, los potenciales estándar de electrodo del valorante (E^0_T) son 1.20, 1.00, 0.80, 0.60 y 0.40, respectivamente. Tanto el analito como el valorante experimentan un cambio de un electrón.

2×10^3 y 8×10^{16}. Es evidente que el mayor cambio en el potencial del sistema se relaciona con la reacción más avanzada. Así pues, en este sentido las curvas de valoración oxidación/reducción son similares a las de otros tipos de reacciones.

RECUADRO 19.4

Porcentajes de reacción y potenciales de electrodo

Los potenciales estándar indican si una reacción se encamina a su finalización en grado suficiente para ser útil en un problema analítico específico, sin que aporten información sobre el ritmo con el que se avanza hacia el estado de equilibrio. Por consiguiente, una reacción que parezca muy favorable termodinámicamente podría ser del todo inaceptable cinéticamente. La oxidación del arsénico(III) con el cerio(IV) en ácido sulfúrico diluido es un ejemplo característico. La reacción es la siguiente:

$$H_3AsO_3 + 2Ce^{4+} + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2Ce^{3+} + 2H^+$$

Los potenciales formales $E^{0'}$ de estos dos sistemas son

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0'} = +1.3\ V$$

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O \qquad E^{0'} = +1.00\ V$$

y según estos datos puede calcularse una constante de equilibrio cercana a 10^{28}. Aunque tal equilibrio desplazaría a la derecha, la valoración del arsénico(III) con cerio(IV) es imposible sin un catalizador, ya que se requieren varias horas para alcanzar el equilibrio. Por fortuna, varias sustancias catalizan la reacción posibilitando así la valoración.

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 10 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se usa Excel para obtener valores α de especies redox. Así, se muestra cómo se modifican las concentraciones de las especies durante una valoración redox. Se desarrollan curvas de valoración redox con los enfoques estequiométrico y de ecuación maestra. El primero de ellos también se utiliza para un sistema dependiente del pH.

19E INDICADORES DE REACCIONES DE OXIDACIÓN/REDUCCIÓN

Se usan dos tipos de indicadores químicos para obtener puntos finales en las valoraciones de oxidación/reducción: indicadores redox generales y específicos.

19E.1. Indicadores redox generales

► Los cambios de color con los indicadores redox generales dependen sólo del potencial del sistema.

Los indicadores de oxidación/reducción generales son sustancias que cambian de color cuando se oxidan o reducen. En contraste con los indicadores específicos, los cambios de color de los indicadores redox verdaderos dependen de los cambios del

potencial de electrodo del sistema conforme avanza la titulación sin importar la naturaleza química del analito o del valorante.

La semirreacción a la que se debe el cambio de color en un indicador típico de oxidación/reducción general puede escribirse como

$$In_{ox} + ne^- \rightleftharpoons In_{red}$$

Si la reacción del indicador es reversible, podría escribirse:

$$E = E^0_{In_{ox}/In_{red}} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]} \quad (19.13)$$

Para que se pueda apreciar un cambio de color de la forma oxidada del indicador a su forma reducida se requiere que la proporción de concentraciones de ambas formas varíe unas 100 veces, es decir, que ocurre un cambio de color cuando la relación

$$\frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]} \leq \frac{1}{10}$$

se transforma en

$$\frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]} \geq 10$$

El cambio de potencial necesario para producir el cambio de color completo de un típico indicador general puede determinarse al sustituir las relaciones anteriores en la Ecuación 19.13, con lo que se obtiene

$$E = E^0_{In} \pm \frac{0.0592}{n}$$

Esta ecuación muestra que un típico indicador general presenta un cambio de color detectable cuando un valorante hace que el potencial del sistema cambie de $E^0_{In} + 0.0592/n$ a $E^0_{In} - 0.0592/n$, o aproximadamente $(0.118/n)$ V. Con muchos indicadores, $n = 2$, en cuyo caso basta un cambio de 0.059 V.

◀ Los protones participan en la reducción de muchos indicadores. Así pues, el intervalo de potenciales en el que ocurre un cambio de color (*potencial de transición*) suele depender del pH.

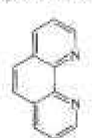
En la Tabla 19.3 se enumeran los potenciales de transición de varios indicadores redox. Observe que pueden emplearse indicadores que funcionan en cualquier intervalo de potenciales que se requiera, hasta casi +1.25 V. Las estructuras de algunos de los indicadores mencionados en la tabla y sus reacciones se describen a continuación.

Complejos de ortofenantrolinas con hierro(II)

Una clase de compuestos orgánicos conocidos como las 1,10-fenantrolinas u ortofenantrolinas forman complejos estables con el hierro(II) y otros iones. El compuesto original tiene un par de átomos de nitrógeno, situados en posición tal que cada átomo puede formar un enlace covalente con el ion hierro(II).

Tres moléculas de ortofenantrolina se combinan con un ion hierro, de modo que se forma la estructura mostrada al margen conocida como «ferroína» y se representa por medio de $(fen)_3Fe^{2+}$.

El compuesto 1,10-fenantrolina es un agente de complejación excelente para el Fe(II).



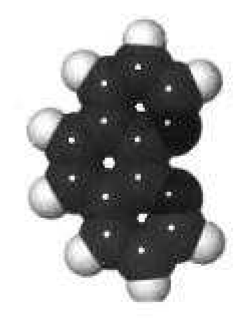


TABLA 19.3*

Indicadores de oxidación/reducción escogidos*

Indicador	Color		Potencial de transición (V)	Condiciones
	Oxidado	Reducido		
Complejo de 5-Nitro-1,10-fenantrolina con hierro(II)	Azul pálido	Rojo violeta	+1.25	1 M H_2SO_4
Ácido 2,3′-difenilamino dicarboxílico	Azul violeta	Incoloro	+1.12	7-10 M H_2SO_4
Complejo de 1,10-fenantrolina con hierro(II)	Azul pálido	Rojo	+1.11	1 M H_2SO_4
Complejo de 5-metil-1,10-fenantrolina con hierro(II)	Azul pálido	Rojo	+1.02	1 M H_2SO_4
Erioglaucina A	Azul rojizo	Amarillo verdoso	+0.98	0.5 M H_2SO_4
Ácido difenilamino sulfónico	Rojo violeta	Incoloro	+0.85	Ácido diluido
Difenilamina	Violeta	Incoloro	+0.76	Ácido diluido
p-Etoxicrisoidina	Amarillo	Rojo	+0.76	Ácido diluido
Azul de metileno	Azul	Incoloro	+0.53	Ácido 1 M
Tetrasulfonato índigo	Azul	Incoloro	+0.36	Ácido 1 M
Fenosafranina	Rojo	Incoloro	+0.28	Ácido 1 M

* Datos tomados en parte de I. M. Kolthoff y V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2.ª ed., Vol. 1, p. 140, Nueva York: Interscience, 1942.

El hierro en el complejo de la ferroína experimenta una reacción de oxidación/reducción que es reversible y que se puede escribir con la siguiente ecuación:

$$\underset{\text{azul pálido}}{(\text{fen})_3\text{Fe}^{3+}} + e^- \rightleftharpoons \underset{\text{rojo}}{(\text{fen})_3\text{Fe}^{2+}}$$

ferroína $(fen)_3Fe^{2+}$

En la práctica, el color de la forma oxidada es demasiado tenue para detectarlo, de modo que el cambio de color que acompaña a esta reducción va desde casi incoloro hasta rojo. Dada la diferencia en la intensidad del color, suele considerarse como punto final cuando sólo un 10% del indicador está en la forma hierro(II); de modo que el potencial de transición es de casi +1.11 V en 1 M de ácido sulfúrico.

De todos los indicadores de oxidación/reducción, la ferroína es la que más se acerca al indicador ideal. Su reacción es rápida y reversible, su cambio de color es intenso y sus soluciones son estables y de fácil preparación. En contraste con muchos indicadores, la forma oxidada de la ferroína se singulariza por ser inerte frente a los agentes oxidantes fuertes. La ferroína se descompone a temperaturas superiores a 60 °C.

Se han investigado diversas fenantrolinas sustituidas por sus propiedades como indicadores y algunas han resultado tan útiles como el compuesto original. Entre ellas, deben resaltarse los derivados 5-nitro y 5-metil, con potenciales de transición de +1.25 y +1.02 V, respectivamente.

5-nitro-1,10-fenantrolina   5-metil-1,10-fenantrolina

Soluciones de almidón/yodo

El almidón, que forma un complejo azul con el ion triyoduro, se emplea mucho como indicador específico en reacciones de oxidación/reducción en las que participa el yodo como oxidante o el ion yoduro como reductor. Una solución de almidón que contenga un poco de triyoduro o ion yoduro también puede ser un indicador

redox verdadero. En presencia del exceso de agente oxidante, la relación de concentración de yodo respecto de la de ion yoduro es alta, lo que confiere color azul a la solución. En cambio, el exceso de agente reductor hace que predomine el ion yoduro y la solución es incolora. Así pues, el sistema indicador cambia de incoloro a azul en la valoración de muchos agentes reductores con diversos oxidantes. Este cambio de color es independiente de la composición química de los reactivos y depende sólo del potencial del sistema en el punto de equivalencia.

Elección del indicador redox

En la Figura 19.5 se muestra que todos los indicadores de la Tabla 19.3, excepto el primero y el último, pueden utilizarse con el valorante *A*. Por el contrario, sólo podría utilizarse el tetrasulfonato índigo con el valorante *D*. El cambio de potencial con el valorante *E* es excesivamente pequeño para su detección satisfactoria con un indicador.

19E.2. Indicadores específicos

Quizás el indicador específico más conocido sea el almidón, que forma un complejo azul oscuro con el ion triyoduro. Este complejo indica el punto final de valoraciones en las que se produce o consume yodo.

Otro indicador específico es el tiocianato de potasio, que puede emplearse en la valoración del hierro(III) con soluciones de sulfato de titanio(III). El punto final se detecta por la desaparición del color rojo del complejo hierro(III)/tiocianato como consecuencia de la disminución significativa de la concentración del hierro(III) en el punto de equivalencia.

19F PUNTOS FINALES POTENCIOMÉTRICOS

Es posible observar puntos finales de muchas valoraciones de oxidación/reducción al hacer que la solución del analito forme parte de la celda

electrodo de referencia ‖ solución de analito | Pt

La medida del potencial de esta celda durante una valoración permite obtener datos para curvas análogas a las que se muestran en las Figuras 19.3 y 19.5. Los puntos finales se estiman fácilmente con dichas curvas. Los puntos finales potenciométricos se consideran con detalles en el Capítulo 21.

TAREA EN LA RED

La Electroanalytical Chemistry Commission, que es una subdivisión de la Analytical Chemistry Division de la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), proporciona una guía autorizada sobre nomenclatura, terminología, símbolos, unidades y procedimientos usados en química electroanalítica. Use el navegador para conectarse con **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, seleccione Web Works. Localice la sección del Capítulo 19 y haga clic en el vínculo con el sitio web de la Electroanalytical Chemistry Commission. Luego, haga clic en el vínculo de proyectos, elija uno de los informes publicados y vea el archivo en formato PDF de Adobe Acrobat que contiene el informe. Escriba un breve resumen de este informe y describa su propósito.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

*19.1. Defina brevemente el potencial de electrodo de un sistema que contenga dos o más pares redox.

19.2. Distinga de manera concisa, en cuanto a una reacción de oxidación/reducción, entre
(a) equilibrio y equivalencia.
(b) un indicador de oxidación/reducción verdadero y un indicador específico.

19.3. ¿Qué singulariza a la condición de equilibrio en una reacción de oxidación/reducción?

*19.4. ¿De qué manera se genera una curva de valoración de oxidación/reducción mediante el empleo de potenciales estándar de electrodo para la especie del analito y el valorante en valoraciones volumétricas?

19.5. ¿En qué se diferencia el cálculo del potencial de electrodo del sistema en el punto de equivalencia y en cualquier otro punto de una valoración de oxidación/reducción?

*19.6. ¿En qué circunstancias la curva de una valoración de oxidación/reducción es asimétrica en torno al punto de equivalencia?

19.7. Calcule los potenciales de las celdas siguientes. Indique si la reacción se desarrolla de manera espontánea en la dirección considerada (oxidación a la izquierda, reducción a la derecha) o se necesita una fuente de voltaje externo para hacer que ocurra tal reacción.
(a) $Pb|Pb^{2+}$ (0.1393 M)$\|Cd^{2+}$(0.0511)$|Cd$
(b) $Zn|Zn^{2+}$(0.0364 M)$\|Tl^{3+}$(9.06×10^{-3} M), Tl^{+}(0.0620 M)$|Pt$
(c) Pt, H_2(765 torr)$|HCl$(1.00×10^{-4} M)$\|$ Ni^{2+}(0.0214 M)$|Ni$
(d) $Pb|PbI_2$(sat.), I^-(0.0120 M)$\|Hg^{2+}$(4.59×10^{-3} M)$|Hg$
(e) Pt, H_2(1.00 atm)$|NH_3$(0.438 M), NH_4^+(0.379 M)$\|$EHH
(f) $Pt|TiO^{2+}$(0.0790 M), Ti^{3+}(0.00918 M), H^+(1.47×10^{-2} M)$\|VO^{2+}$(0.1340 M), V^{3+}(0.0784 M), H^+(0.0538 M)$|Pt$

*19.8. Calcule los potenciales de las celdas siguientes. Si la celda está en cortocircuito, indique la dirección de su reacción espontánea.
(a) $Zn|Zn^{2+}$ (0.0955 M)$\|Co^{2+}$(6.78×10^{-3} M)$|Co$
(b) $Pt|Fe^{3+}$(0.1310 M), Fe^{2+}(0.0681 M)$\|Hg^{2+}$(0.0671 M)$|Hg$
(c) $Ag|Ag^{+}$(0.1544 M)$|H^{+}$(0.0794 M)$|O_2$(1.12 atm), Pt
(d) $Cu|Cu^{2+}$(0.0601 M)$\|$(0.1350 M), AgI(sat.)$|$Ag
(e) EHH$\|$HCOOH(0.1302 M), $HCOO^-$(0.0764 M)$|H_2$(1.00 atm), Pt
(f) $Pt|UO_2^{2+}$(7.93×10^{-3} M), U^{4+}(6.37×10^{-2} M), H^+(1.16×10^{-3} M)$\|$ Fe^{3+}(0.003876 M), Fe^{2+}(0.1134 M)$|Pt$

19.9. Calcule el potencial de las dos semiceldas siguientes, conectadas por un puente salino:
*(a) una celda galvánica consistente en un electrodo de plomo a la izquierda sumergido en 0.0848 M Pb^{2+} y un electrodo de zinc a la derecha en contacto con 0.1364 M Zn^{2+}.
(b) una celda galvánica con dos electrodos de platino, el de la izquierda sumergido en una solución que es 0.0301 M en Fe^{3+} y 0.0760 M en Fe^{2+} y el de la derecha en una solución que es 0.00309 M en $Fe(CN)_6^{4-}$ y 0.1564 M en $Fe(CN)_6^{3-}$.
*(c) una celda galvánica consistente en un electrodo estándar de hidrógeno a la izquierda y otro de platino a la derecha, sumergido en una solución que es 1.46×10^{-3} M en TiO^{2+} y 0.02723 M en Ti^{3+}, amortiguada (tamponada) a pH 3.00.

19.10. Utilice la notación abreviada (página 505) para representar las celdas del Problema 19.9. Cada celda incluye un puente salino para que haya contacto eléctrico entre las soluciones de los dos compartimientos.

19.11. Desarrolle expresiones de la constante de equilibrio para las siguientes reacciones. Calcule los valores numéricos de K_{eq}.
*(a) $Fe^{3+} + V^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + V^{3+}$
(b) $Fe(CN)_6^{3-} + Cr^{2+} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} + Cr^{3+}$
*(c) $2V(OH)_4^{+} + U^{4+} \rightleftharpoons 2VO^{2+} + UO_2^{2+} + 4H_2O$
(d) $Tl^{3+} + 2Fe^{2+} \rightleftharpoons Tl^{+} + 2Fe^{3+}$
*(e) $2Ce^{4+} + H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + H_3AsO_4 + 2H^+$ (1 M $HClO_4$)
(f) $2V(OH)_4^{+} + H_2SO_3 \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2VO^{2+} + 5H_2O$
*(g) $VO^{2+} + V^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2V^{3+} + H_2O$
(h) $TiO^{2+} + Ti^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2Ti^{3+} + H_2O$

19.12. Calcule el potencial de electrodo del sistema en el punto de equivalencia para cada una de las reacciones del Problema 19.11. Utilice 0.100 M donde se necesite un valor de $[H^+]$ y no se especifique.

19.13. Si se parte de soluciones 0.1000 M y la primera especie nombrada es el valorante, ¿cuál es la concentración de cada reactivo y producto en el punto de equivalencia de las valoraciones incluidas en el Problema 19.11? Suponga que $[H^+]$ no cambia durante la valoración.

*19.14. Elija un indicador de la Tabla 19.3 que sea adecuado para cada una de las valoraciones del Proble-

ma 19.11. Escriba NINGUNO si la tabla en cuestión no contiene indicadores apropiados.

19.15. Utilice una hoja de cálculo y prepare curvas para las siguientes valoraciones. Calcule potenciales después de agregar 10.00, 25.00, 49.00, 50.00, 50.10, 51.00 y 60.00 mL del reactivo. Cuando sea necesario, suponga que $[H^+] = 1.00$ durante toda la valoración.

*(a) 50.00 mL de 0.1000 M V^{2+} con 0.05000 M Sn^{4+}.

(b) 50.00 mL de 0.1000 M $Fe(CN)_6^{3-}$ con 0.1000 M Cr^{2+}.

*(c) 50.00 mL de 0.1000 M $Fe(CN)_6^{4-}$ con 0.05000 M Tl^{3+}.

(d) 50.00 mL de 0.1000 M Fe^{3+} con 0.05000 M Sn^{2+}.

*(e) 50.00 mL de 0.05000 M U^{4+} con 0.02000 M MnO_4^-.

19.16. Problema desafío. Como parte de un estudio para medir la constante de disociación del ácido acético, Harned y Ehlers[3] cuantificaron E^0 para la siguiente celda:

$$\text{Pt, } H_2(1\text{ atm})|HCl(m), AgCl(sat.)|Ag$$

(a) Escriba una expresión para el potencial de la celda.

(b) Demuestre que la expresión puede escribirse como

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{H_3O^+} \gamma_{Cl^-} m_{H_3O^+} m_{Cl^-}$$

donde $\gamma_{H_3O^+}$ y γ_{Cl^-} son coeficientes de actividad de los iones hidronio y cloruro, respectivamente, mientras que $m_{H_3O^+}$ y m_{Cl^-} son sus concentraciones en molalidad (moles de soluto/kilogramo de solvente), en el mismo orden.

(c) ¿En que circunstancias es válida esta expresión?

(d) Demuestre que la expresión del párrafo (b) puede escribirse como

$$E + 2k \log m = E^0 - 2k \log \gamma, \text{ donde}$$
$$k = \ln 10RT/F. \text{ ¿Qué representan } m \text{ y } \gamma?$$

(e) Una versión muy simplificada de la expresión de Debye-Hückel que es válida para soluciones muy diluidas es $\log \gamma = -0.5\sqrt{m} + cm$, donde c es una constante. Demuestre que la expresión para el potencial de celda del párrafo (d) podría escribirse como $E + 2k \log m - k\sqrt{m} = E^0 - 2kcm$.

(f) La expresión previa es una «ley limitante», que se vuelve lineal a medida que la concentración del electrolito se aproxima a cero. La ecuación adopta la forma $y = ax + b$, donde $y = E + 2k \log m - k\sqrt{m}$, $x = m$, la pendiente es $a = -2kc$ y la intersección en y es $b = E^0$. Harned y Ehlers midieron con mucha exactitud el potencial de la celda sin unión líquida que aparece al inicio del problema como una función de la concentración (molalidad) de HCl y la temperatura. Así consiguieron los datos que

Medidas de potencial de la celda Pt, H_2(1 atm)|HCl(m), AgCl(sat.)|Ag sin unión líquida en función de la concentración (molalidad) y temperatura (°C)

	E_T (V)							
m, molalidad	E_0	E_5	E_{10}	E_{15}	E_{20}	E_{25}	E_{30}	E_{35}
0.005	0.48916	0.49138	0.49338	0.49521	0.44690	0.49844	0.49983	0.50109
0.006	0.48089	0.48295	0.48480	0.48647	0.48800	0.48940	0.49065	0.49176
0.007	0.4739	0.47584	0.47756	0.47910	0.48050	0.48178	0.48289	0.48389
0.008	0.46785	0.46968	0.47128	0.47270	0.47399	0.47518	0.47617	0.47704
0.009	0.46254	0.46426	0.46576	0.46708	0.46828	0.46937	0.47026	0.47103
0.01	0.4578	0.45943	0.46084	0.46207	0.46319	0.46419	0.46499	0.46565
0.02	0.42669	0.42776	0.42802	0.42925	0.42978	0.43022	0.43049	0.43058
0.03	0.40859	0.40931	0.40993	0.41021	0.41041	0.41056	0.41050	0.41028
0.04	0.39577	0.39624	0.39668	0.39673	0.39673	0.39666	0.39638	0.39595
0.05	0.38586	0.38616	0.38641	0.38631	0.38614	0.38589	0.38543	0.38484
0.06	0.37777	0.37793	0.37802	0.37780	0.37749	0.37709	0.37648	0.37578
0.07	0.37093	0.37098	0.37092	0.37061	0.37017	0.36965	0.36890	0.36808
0.08	0.36497	0.36495	0.36479	0.36438	0.36382	0.36320	0.36285	0.36143
0.09	0.35976	0.35963	0.35937	0.35888	0.35823	0.35751	0.35658	0.35556
0.1	0.35507	0.35487	0.33451	0.35394	0.35321	0.35240	0.35140	0.35031
E^0	0.23627	0.23386	0.23126	0.22847	0.22550	0.22239	0.21918	0.21591

[3] H. S. Harned y R. W. Ehlers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, 54(4), 1350-1357.

aparecen en la tabla adjunta. Por ejemplo, cuantificaron el potencial de la celda a 25 °C para una concentración de HCl de 0.01 m y obtuvieron un valor de 0.46419 V. Prepare una gráfica de $E + 2k \log m - k\sqrt{m}$ frente a m y observe que la gráfica es prácticamente lineal a concentraciones bajas. Extrapole la línea en la intersección y, para luego estimar el valor de E^0. Compare su valor con el de Harned y Ehlers, y explique las diferencias que existan. Compare su valor con el que se muestra en la Tabla 18.1. La forma más sencilla de realizar este ejercicio es introducir los datos en una hoja de cálculo y utilizar la función INTERCEPT de Excel (con x e y conocidas) para determinar el valor extrapolado de E^0. Utilice sólo los datos de 0.005 a 0.01 m para encontrar la intersección.

(g) Si recurrió a una hoja de cálculo para el análisis de los datos del párrafo (f), introduzca los datos de todas las temperaturas en la hoja y determine todos los valores de E^0 a las distintas temperaturas, de 5 a 35 °C. Puede bajar la hoja de cálculo de Excel que contiene la tabla de datos completa. Utilice el navegador de Internet para conectarse con **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, elija Web Works. Localice la sección del Capítulo 19 y los vínculos con este capítulo, y haga clic en el vínculo de hoja de cálculo de este problema.

(h) La tabla previa, que apareció en el ensayo original, contiene dos errores tipográficos. Localícelos y corríjalos. ¿Cómo justificaría esas correcciones? ¿Qué criterios estadísticos puede aplicar para tal justificación? En su juicio, ¿es probable que esos errores hayan sido detectados con antelación? Explique su respuesta.

(i) ¿Por qué piensa que esos investigadores utilizaron la molalidad en sus estudios, en lugar de la molaridad o la molaridad en peso? Explique la importancia que podría tener la elección de estas concentraciones.

19.17. Problema desafío. Como se aprecia en el Problema 19.16, Harned y Ehlers midieron E^0 para la celda sin unión líquida mencionada como experimento preliminar para medir la constante de disociación del ácido acético. A fin de completar el estudio y determinar la constante de disociación, estos investigadores también cuantificaron el potencial de la celda siguiente:

$$Pt,H_2(1\ atm)|HOAc(m_1),\ NaOAc(m_2),\ NaCl(m_3),\ AgCl(sat.)|Ag$$

(a) Demuestre que el potencial de la celda viene dado por:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F}\ln(\gamma_{H_3O^+})(\gamma_{Cl^-})m_{H_3O^+}m_{Cl^-}$$

donde $\gamma_{H_3O^+}$ y γ_{Cl^-} son los coeficientes de actividad de los iones hidronio y cloruro, respectivamente, y $m_{H_3O^+}$ y m_{Cl^-} son sus concentraciones de molalidad (moles de soluto/kilogramo de disolvente), en el mismo orden.

(b) La constante de disociación del ácido acético está dada por

$$K = \frac{(\gamma_{H_3O^+})(\gamma_{OAc^-})}{\gamma_{HOAc}}\frac{m_{H_3O^+}m_{OAc^-}}{m_{HOAc}}$$

donde γ_{OAc^-} y γ_{HOAc} son los coeficientes de actividad del ion acetato y el ácido acético, en ese orden, y m_{OAc^-} y m_{HOAc} son sus concentraciones de molalidad (moles de soluto/kilogramo de solvente) respectivas. Demuestre que el potencial de la celda del párrafo (a) es

$$E = E^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{m_{HOAc}m_{Cl^-}}{m_{OAc^-}} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{(\gamma_{H_3O^+})(\gamma_{Cl^-})(\gamma_{HOAc})}{(\gamma_{H_3O^+})(\gamma_{OAc^-})} - \frac{RT}{F}\ln K$$

(c) ¿Qué ocurre con la parte derecha de esta ecuación a medida que la fuerza iónica de la solución se aproxima a cero?

(d) Como resultado de su respuesta al párrafo (c), es posible escribir la parte derecha de la ecuación como $-(RT/F)\ln K'$. Demuestre que

$$K' = \exp\left[-\frac{(E - E^0)F}{RT}\ln\left(\frac{m_{HOAc}m_{Cl^-}}{m_{OAc^-}}\right)\right]$$

(e) La fuerza iónica de la solución en la celda sin unión líquida que calcularon Harned y Ehlers es

$$\mu = m_2 + m_3 + m_{H^+}$$

Demuestre que esa expresión es correcta.

(f) Los investigadores prepararon soluciones de diversas concentraciones analíticas en molalidad del ácido acético, acetato sódico y cloruro de sodio y midieron el potencial de la celda que se menciona al principio del problema. Sus resultados se muestran en la tabla adjunta. Advierta que la notación de la concentración en molalidad hasta este punto en el análisis del ensayo de Harned y Ehlers se ha basado en las

Medidas del potencial de las celdas Pt, H_2(1 atm)|HOAc(c_{HOAc}), NaOAc(c_{NaOAc}), NaCl(c_{NaCl}), AgCl (sat.)|Ag sin unión líquida en función de la fuerza iónica (molalidad) y temperatura (°C)

c_{HOAc}, m	c_{NaOAc}, m	c_{NaCl}, m	E_0	E_5	E_{10}	E_{15}	E_{20}	E_{25}	E_{30}	E_{35}
0.004779	0.004599	0.004896	0.61995	0.62392	0.62789	0.63183	0.63580	0.63959	0.64335	0.64722
0.012035	0.011582	0.012326	0.59826	0.60183	0.60538	0.60890	0.61241	0.61583	0.61922	0.62264
0.021006	0.020216	0.021516	0.58528	0.58855	0.59186	0.59508	0.59840	0.60154	0.60470	0.60792
0.04922	0.04737	0.05042	0.56546	0.56833	0.57128	0.57413	0.57699	0.57977	0.58257	0.58529
0.08101	0.07796	0.08297	0.55388	0.55667	0.55928	0.56189	0.56456	0.56712	0.56964	0.57213
0.09056	0.08716	0.09276	0.55128	0.55397	0.55661	0.55912	0.56171	0.56423	0.56672	0.56917

variables m_x, donde x es la especie de interés. ¿Corresponden estos símbolos a concentraciones analíticas de molalidad, especies, concentraciones o ambas? Explique su respuesta. Tome nota de que los símbolos de concentración en la tabla siguen los criterios utilizados en este libro, no la notación de estos investigadores.

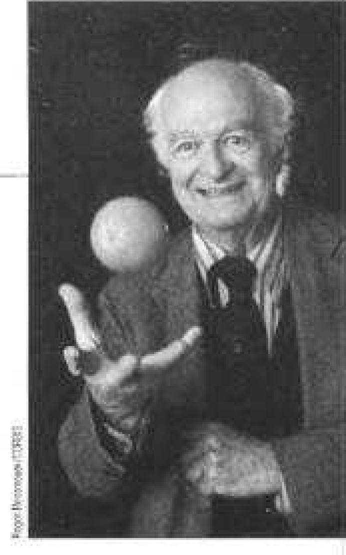
g) Calcule la fuerza iónica de cada una de las soluciones con la expresión para K_a del ácido acético, para calcular $[H_3O^+]$, $[OAc^-]$ y [HOAc] con las aproximaciones idóneas generales y un valor provisional de $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$. Emplee los potenciales de la tabla para 25 °C en el cálculo de valores para K' con la expresión del párrafo (d). Prepare una gráfica de K' frente a μ y extrapole en la gráfica a la dilución infinita ($\mu = 0$) para encontrar un valor de K_a a 25 °C. Compare el valor extrapolado con el valor provisional utilizado en el cálculo de μ. ¿Qué efecto tiene el valor provisional en el valor extrapolado? La utilización de una hoja de cálculo facilita mucho todos estos cálculos.

h) Si realizó los cálculos indicados del párrafo anterior con una hoja de cálculo, determine la constante de disociación del ácido acético para el resto de las temperaturas para las que se tienen datos. ¿Cómo varía K_a con la temperatura? ¿Con qué temperatura es máximo el valor de K_a?

CAPÍTULO 20

Aplicaciones de las valoraciones oxidación/reducción

Linus Pauling (1901-1994) fue uno de los más influyentes y famosos químicos del siglo XX. Su trabajo en enlaces químicos, cristalografías de rayos X y otras áreas afines tuvo un enorme impacto sobre la química, la física y la biología durante ocho décadas y le mereció casi todos los premios que se confieren a los químicos. Es la única persona que recibió dos premios Nobel no compartidos: el de química (1954) y el premio de la paz (1962) por sus esfuerzos a favor de la proscripción de las armas nucleares. En sus últimos años, Pauling consagró su enorme intelecto y energía al estudio de diversas enfermedades y su posible cura. Estaba convencido de que la vitamina C, o ácido ascórbico, era una panacea. Sus múltiples libros y artículos sobre el tema avivaron la popularidad de terapias alternativas, especialmente sobre la gran aplicación de la vitamina C para lograr un mantenimiento preventivo de la salud. Esta foto de Pauling lanzando una naranja al aire es el símbolo de su trabajo y de la importancia que reviste el hecho de poder determinar concentraciones de ácido ascórbico a todos los niveles en fruta, vegetales y preparados vitamínicos comerciales. Las valoraciones redox con yodo se usan en general para la determinación del ácido ascórbico.



En este capítulo se describe la preparación de soluciones patrón de oxidantes y reductores y sus aplicaciones en química analítica. Además, se estudian reactivos auxiliares que convierten la sustancia por analizar a un solo estado de oxidación[1].



20A AGENTES OXIDANTES Y REDUCTORES AUXILIARES

La sustancia para analizar en una valoración oxidación/reducción debe encontrarse en un solo estado de oxidación al principio. Sin embargo, con frecuencia, los pasos que preceden a la valoración, como la disolución de la muestra y la separación de interferencias, convierten la sustancia a analizar en una mezcla con diversos estados de oxidación. Por ejemplo, cuando se disuelve una muestra que contiene hierro, la solución resultante generalmente contiene una mezcla de iones hierro(II) y hierro(III). Si se opta por usar un oxidante patrón para determinar el hierro, primero se debe tratar la solución de la muestra con un agente reductor auxiliar para convertir todo el hierro a hierro(II). Sin embargo, si se planea valorar con un reductor patrón, es necesario un pretratamiento con un reactivo oxidante auxiliar[2].

[1] Para lecturas complementarias sobre titulación redox, véase J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 3, pp. 3.65-3.75. Nueva York: McGraw-Hill, 1995.

[2] Para obtener un breve resumen de los reactivos auxiliares, véase J. A. Goldman y V. A. Stenger, en *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff y P. J. Elving (eds.), Parte I, Vol. 11, pp. 7204-7206. Nueva York: Wiley, 1975.

Para servir como preoxidante o prerreductor, un reactivo debe reaccionar cuantitativamente con la sustancia a analizar. Además, cualquier exceso de reactivo debe poder eliminarse fácilmente puesto que el exceso de reactivo casi siempre interfiere en la valoración al poder reaccionar con la solución patrón.

20A.1. Reactivos reductores auxiliares

Cierto número de metales son buenos agentes reductores y han sido utilizados para la prerreducción de sustancias a analizar. Entre éstos se incluyen el zinc, aluminio, cadmio, plomo, níquel, cobre y plata (en presencia de ion cloruro). Ya sea en forma de lámina o alambre del metal se pueden sumergir directamente en la solución del analito. Cuando la reducción se ha completado, se elimina el sólido manualmente y se lava con agua. La solución del analito se debe filtrar para eliminar cualquier forma del metal ya sea en forma de gránulos o pulverizado. Una alternativa a la filtración es el uso de un **reductor**, tal como se muestra en la Figura 20.1[3]. Aquí, el metal finamente dividido se mantiene en un tubo de vidrio vertical a través del cual se hace pasar la solución, aplicando un grado moderado de vacío. El metal en un reductor es por lo general suficiente para cientos de reducciones.

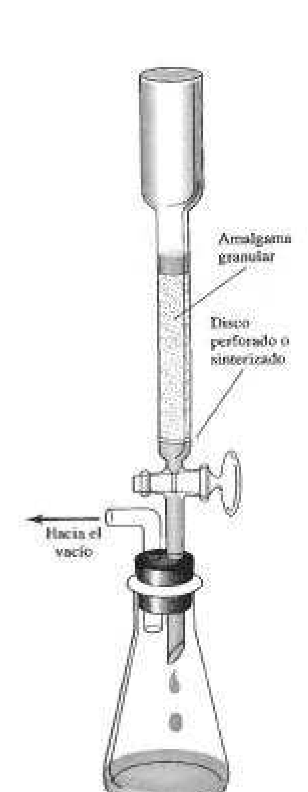


Figura 20.1. Un reductor Jones.

Un **reductor Jones** típico tiene un diámetro aproximado de 2 cm y mantiene una columna de amalgama de zinc de 40 a 50 cm. La amalgamación se logra permitiendo que gránulos de zinc permanezcan durante un corto tiempo en una solución de cloruro de mercurio(II), donde se da la siguiente reacción:

$$2Zn(s) + Hg^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Zn(Hg)(s)$$

La amalgama de zinc es casi tan efectiva para las reducciones como el metal puro y tiene la importante virtud de inhibir la reducción de los iones hidrógeno mediante el zinc. Esta reacción secundaria o colateral consume innecesariamente el agente reductor y además contamina la solución de la muestra con una gran cantidad de iones zinc(II). Las soluciones que son bastante ácidas pueden pasar a través del reductor Jones sin que se forme una cantidad significativa de hidrógeno.

TABLA 20.1
Uso del reductor Walden y el reductor Jones*

Walden	Jones
$Ag(s) + Cl^- \rightarrow AgCl(s) + e^-$	$Zn(Hg)(s) \rightarrow Zn^{2+} + Hg + 2e^-$
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$
$H_2MoO_4 + 2H^+ + e^- \rightarrow MoO_2^+ + 2H_2O$	$H_2MoO_4 + 6H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Mo^{3+} + 3H_2O$
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons U^{3+} + 2H_2O$†
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + 3H_2O$	$V(OH)_4^+ + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons V^{2+} + 4H_2O$
TiO^{2+} no reducido	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$
Cr^{3+} no reducido	$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$

* De I. M. Kolthoff y R. Belcher, *Volumetric Analysis*, Vol. 3, p. 12. Nueva York: Interscience, 1957. (Con autorización de John Wiley & Sons, Inc.)
† Se obtiene una mezcla de distintos estados de oxidación. El reductor Jones aún se puede usar para la determinación de uranio, puesto que cualquier U^{2+} formado se puede convertir en U^{4+} al agitar la solución con aire durante algunos minutos.

[3] Para información sobre reductores, véase F. Hecht, en *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff y P. J. Elving (eds.), Parte I, Vol. 11, pp. 6703-6707. Nueva York: Wiley, 1975.

La Tabla 20.1 ofrece una lista de las principales aplicaciones del reductor Jones. También aparecen en esta tabla reducciones que pueden lograrse con un **reductor Walden**, en el cual el reductor es plata metálica en gránulos sostenida o empacada en una estrecha columna de vidrio. La plata no es un buen agente reductor a menos que esté presente un ion cloruro o algún otro ion que forme una sal de plata de baja solubilidad. Por esta razón, las prerreducciones con un reductor Walden generalmente se llevan a cabo en soluciones de ácido clorhídrico del analito. El recubrimiento de cloruro de plata que se produce sobre el metal se elimina periódicamente sumergiendo una varilla de zinc en la solución que cubre al empaque.

La Tabla 20.1 sugiere que el reductor Walden es algo más selectivo en su acción que el reductor Jones.

20A.2. Reactivos oxidantes auxiliares

Bismutato de sodio

El bismutato de sodio es un poderoso agente oxidante capaz de convertir, por ejemplo, manganeso(II) cuantitativamente en ion permanganato. Esta sal de bismuto es un sólido moderadamente soluble y su fórmula generalmente se escribe como $NaBiO_3$, aunque su composición exacta no está bien definida. Las oxidaciones ocurren suspendiendo el bismutato en la solución del analito e hirviéndola por un breve periodo. El reactivo que no se reutiliza se elimina después por filtración. La semirreacción para la reducción del bismutato de sodio se puede escribir como

$$NaBiO_3(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$$

Peroxidisulfato de amonio

El peroxidisulfato de amonio, $(NH_4)_2S_2O_8$, es también un poderoso agente oxidante. En solución ácida, convierte cromo(III) en dicromato, cerio(III) a cerio(IV), y manganeso(II) en permanganato. La semirreacción es

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$$

Las oxidaciones son catalizadas por trazas de ion plata. El reactivo en exceso se descompone fácilmente hirviéndolo por un breve periodo:

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + O_2(g) + 4H^+$$

Peróxido de sodio y peróxido de hidrógeno

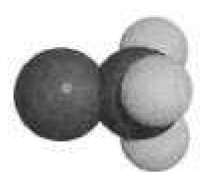
El peróxido es un agente oxidante conveniente ya sea como sal de sodio sólida o como una solución diluida del ácido. La semirreacción para el peróxido de hidrógeno en solución ácida es

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^0 = 1.78\ V$$

Después de que se completa la oxidación, la solución queda libre del reactivo en exceso hirviéndola:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2(g)$$

20B APLICACIÓN DE AGENTES REDUCTORES PATRÓN



Modelo molecular del ion tiosulfato. El tiosulfato de sodio, antes llamado hiposulfito de sodio, o *hipo*, se usa para «fijar» imágenes fotográficas, para extraer plata de minerales, como antídoto en envenenamientos por cianuro, como mordente en la industria de colorantes, como agente blanqueador en gran variedad de aplicaciones, como soluto en solución supersaturada para empaques en caliente y, por supuesto, como agente analítico reductor. La acción del tiosulfato como fijador fotográfico se basa en su capacidad de formar complejos con la plata y, por lo tanto, disolver bromuro de plata no expuesto de la superficie de la película y el papel fotográfico. El tiosulfato se usa con frecuencia como agente eliminador de cloro para que el agua de los acuarios sea segura para peces y otros tipos de vida acuática.

Las soluciones patrón de la mayoría de los reductores tienden a reaccionar con el oxígeno atmosférico. Por esta razón, casi nunca se utilizan reductores para la valoración directa de analitos oxidantes; en su lugar se utilizan métodos indirectos. Los dos reductores más comunes, los iones hierro(II) y tiosulfato, se describen a continuación.

20B.1. Soluciones de hierro(II)

Las soluciones de hierro(II) se preparan fácilmente a partir de sulfato de hierro(II) y amonio, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (sal de Mohr), o de sulfato de hierro(II) y etilendiamina, $FeC_2H_4(NH_3)_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (sal de Oesper). La oxidación del hierro(II) por el aire ocurre rápidamente en soluciones neutras pero se inhibe en presencia de ácidos, siendo las preparaciones más estables de aproximadamente 0.5 M en H_2SO_4. Estas soluciones son estables durante no más de un día, como mucho. Numerosos agentes oxidantes se determinan adecuadamente tratando la solución del analito con un exceso de hierro(II) patrón seguido por una valoración inmediata del exceso con una solución patrón de dicromato de potasio o de cerio(IV) (véanse las Secciones 20C.1 y 20C.2). Justo antes o justo después de que se valora el analito, se establece la relación volumétrica entre el oxidante patrón y la solución de hierro(II) mediante la valoración de dos o tres alícuotas de esta solución con el oxidante patrón.

Este procedimiento se ha aplicado para la determinación de peróxidos orgánicos; hidroxilamina; cromo(VI); cerio(IV); molibdeno(VI); iones nitrato, clorato y perclorato; y numerosos oxidantes más (véanse los Ejercicios 20.37 y 20.39).

20B.2. Tiosulfato de sodio

El ion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) es un agente reductor moderadamente fuerte que ha sido ampliamente utilizado para determinar agentes oxidantes por un procedimiento indirecto que incluye al yodo como intermediario. Con el yodo el ion tiosulfato se oxida cuantitativamente a ion tetrationato ($S_4O_6^{2-}$) de acuerdo con la semirreacción

$$2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e^-$$

▶ En su reacción con yodo, cada ion tiosulfato pierde un electrón.

La reacción cuantitativa con yodo es única. Otros oxidantes pueden oxidar el ion tetrationato a ion sulfato.

El esquema usado para determinar agentes oxidantes incluye la adición de un exceso no medido de yoduro de potasio en una solución ligeramente ácida del analito. La reducción del analito produce una cantidad de yodo equivalente estequiométricamente. El yodo liberado se valora entonces con una solución patrón de tiosulfato de sodio, $Na_2S_2O_3$, uno de los pocos agentes reductores que es estable frente a la oxidación por aire. Un ejemplo de este procedimiento es la determinación de hipoclorito de sodio en blanqueadores. Las reacciones son

▶ El tiosulfato de sodio es uno de los pocos agentes reductores que no se oxidan por el aire.

$$OCl^- + 2I^- + 2H^+ \rightarrow Cl^- + I_2 + H_2O \qquad \text{(exceso no medido de KI)}$$

$$I_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (20.1)$$

La conversión cuantitativa del ion tiosulfato en ion tetrationato mostrada en la Ecuación 20.1 requiere un pH menor de 7. Si se deben valorar soluciones ácidas más fuertes, debe prevenirse la oxidación por aire del exceso de yodo, protegiendo la solución con gas inerte, por ejemplo dióxido de carbono o nitrógeno.

Detección de los puntos finales en valoraciones con yodo/tiosulfato

Una solución que es aproximadamente 5×10^{-6} M en I_2 tiene un color distinguible, que corresponde a menos de una gota de una solución de yodo 0.05 M en 100 mL. Por lo tanto, siempre que la solución que se valora sea incolora, la desaparición del color del yodo puede servir como indicador en valoraciones con tiosulfato de sodio.

Más comúnmente, las titulaciones que incluyen yodo se llevan a cabo con una suspensión de almidón como indicador. El color azul intenso que aparece en presencia de yodo se supone que surge de la absorción del yodo en la cadena helicoidal de β-amilosa (véase ésta en la Figura 20.2), componente macromolecular de la mayoría de los almidones. La estrechamente relacionada α-amilosa forma un aducto rojo con el yodo. Esta reacción no es fácilmente reversible y por lo tanto es indeseable. En el *almidón soluble* comercialmente disponible, la fracción alfa se ha eliminado para dejar principalmente β-amilosa; las soluciones de indicador se preparan fácilmente a partir de este producto.

Las suspensiones acuosas de almidón se descomponen en unos cuantos días, principalmente debido a la acción bacteriana. Los productos de la descomposición tienden a interferir en las propiedades de indicador de la preparación y pueden también ser oxidadas por el yodo. La velocidad de descomposición se puede inhibir preparando y almacenando el indicador en condiciones de esterilidad y añadiendo yoduro de mercurio(II) o cloroformo como bacteriostático. Tal vez la alternativa más sencilla es preparar una suspensión del indicador el día en que se va a usar, lo que requiere sólo unos cuantos minutos.

◄ El almidón sufre una descomposición en soluciones con elevadas concentraciones de I_2. En las valoraciones de exceso de I_2 con $Na_2S_2O_3$, la adición del indicador debe retrasarse hasta que la mayoría del I_2 se ha reducido.

El almidón se descompone irreversiblemente en soluciones que contienen altas concentraciones de yodo. Por lo tanto, al valorar soluciones de yodo con ion tiosulfato, como en la determinación indirecta de oxidantes, se retrasa la adición del indicador hasta que el color de la solución cambia de marrón rojizo a amarillo; en este punto, la valoración casi se ha completado. Se puede introducir el indicador al principio, cuando las soluciones de tiosulfato se valoran directamente con yodo.

Estabilidad de las soluciones de tiosulfato de sodio

Aunque las soluciones de tiosulfato de sodio son resistentes a la oxidación por aire, tienden a descomponerse para dar azufre e ion sulfito ácido:

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_3^- + S(s)$$

Entre las variables que influye en la velocidad de esta reacción se incluye el pH, la presencia de microorganismos, la concentración de la solución, la presencia de iones cobre(II) y la exposición a la luz del sol. Estas variables pueden hacer que la concentración de la solución de tiosulfato cambie en varios puntos porcentuales durante un periodo de unas cuantas semanas. La atención adecuada a este detalle da como resultado soluciones que necesitan ser renormalizadas sólo ocasionalmente. La velocidad de la reacción de descomposición aumenta en forma notable a medida que la solución se vuelve ácida.

◄ Cuando se añade tiosulfato de sodio a un medio fuertemente ácido, éste se pone turbio casi de inmediato como consecuencia de la precipitación de azufre elemental. Incluso en una solución neutra, esta reacción se lleva a cabo a tal velocidad que el tiosulfato de sodio patrón debe ser normalizado periódicamente.

La causa más importante de la inestabilidad de las soluciones de tiosulfato neutras o ligeramente básicas son las bacterias que metabolizan el ion tiosulfato a iones sulfito y sulfato, así como a azufre elemental. Para minimizar este problema, las soluciones patrón del reactivo se preparan en condiciones razonables de esterilidad. La actividad bacteriana parece ser mínima a un pH entre 9 y 10, lo que explica, al menos parcialmente, la mayor estabilidad del reactivo en soluciones ligeramente básicas. La presencia de un bactericida, como el cloroformo, el benzoato de sodio o el yoduro de mercurio(II), también retarda la descomposición.

Normalización de las soluciones de tiosulfato

El yodato de potasio es un excelente patrón primario para soluciones de tiosulfato. En esta aplicación, cantidades conocidas del reactivo puro del patrón primario se disuelven en agua que contienen un exceso de yoduro de potasio. Cuando se acidifica esta mezcla con un ácido fuerte, la reacción

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 2H_2O$$

se produce instantáneamente. El yodo liberado se valora entonces con la solución de tiosulfato. La estequiometría de la reacción es

$$1 \text{ mol } IO_3^- = 3 \text{ mol } I_2 = 6 \text{ mol } S_2O_3^{2-}$$

EJEMPLO 20.1

Una solución de tiosulfato de sodio fue estandarizada disolviendo 0.1210 g de KIO_3 (214.00 g/mol) en agua, añadiendo un gran exceso de KI, y acidificando con HCl. El yodo liberado requirió 41.64 mL de la solución de tiosulfato para decolorar el complejo azul almidón/yodo. Calcule la molaridad del $Na_2S_2O_3$.

$$\text{cantidad de } Na_2S_2O_3 = 0.1210 \text{ g } KIO_3 \times \frac{1 \text{ mmol } KIO_3}{0.21400 \text{ g } KIO_3} \times \frac{6 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{\text{mmol } KIO_3}$$

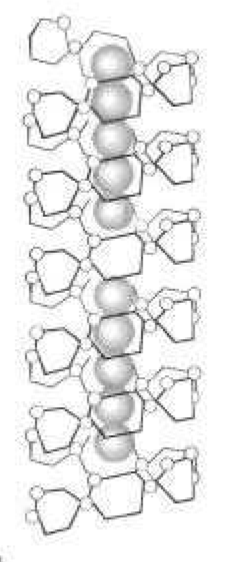
$$= 3.3925 \text{ mmol } Na_2S_2O_3$$

$$c_{Na_2S_2O_3} = \frac{3.3925 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{41.64 \text{ mL } Na_2S_2O_3} = 0.08147 \text{ M}$$

Otros patrones primarios para el tiosulfato de sodio son el dicromato de potasio, el bromato de potasio, el yodato ácido de potasio, el hexacianoferrato(III) de potasio y el cobre metálico. Todos estos compuestos liberan cantidades estequiométricas de yodo cuando se tratan con exceso de yoduro de potasio.

Aplicaciones de las soluciones de tiosulfato de sodio

Se pueden determinar numerosas sustancias por el método indirecto que incluye la valoración con tiosulfato de sodio; las aplicaciones típicas se resumen en la Tabla 20.2.



(a) $n > 1000$

(b)

Figura 20.2. Miles de moléculas de glucosa se polimerizan para formar enormes moléculas de β-amilosa, como se muestra esquemáticamente en (a). Las moléculas de β-amilosa tienden a adoptar una estructura helicoidal. La especie de yodo I_5^- como se muestra en (b) se incorpora en la hélice de amilosa. Para más información, véase R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby y T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 3322.

TABLA 20.2
Algunas aplicaciones del tiosulfato de sodio como reductor

Analito	Semirreacción	Condiciones especiales
IO_4^-	$IO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_2 + 4H_2O$	Solución ácida
	$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$	Solución neutra
IO_3^-	$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_2 + 3H_2O$	Ácido fuerte
BrO_3^-, ClO_3^-	$XO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons X^- + 3H_2O$	Ácido fuerte
Br_2, Cl_2	$X_2 + 2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2X^-$	
NO_2^-	$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	
Cu^{2+}	$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s)$	
O_2	$O_2 + 4Mn(OH)_2(s) + 2H_2O \rightleftharpoons Mn(OH)_3(s)$	Solución básica
	$Mn(OH)_3(s) + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 3H_2O$	Solución ácida
O_3	$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	
Peróxido orgánico	$ROOH + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ROH + H_2O$	

20C APLICACIÓN DE LOS AGENTES OXIDANTES PATRÓN

La Tabla 20.3 resume las propiedades de cinco de los reactivos oxidantes volumétricos más utilizados. Observe que los potenciales estándar para estos reactivos varían de 0.5 a 1.5 V. La elección de uno de ellos depende de la fuerza del analito como agente reductor, de la velocidad de reacción entre el oxidante y el analito, la estabilidad de las soluciones oxidantes patrón, el costo y la disponibilidad de un indicador adecuado.

20C.1. Los oxidantes fuertes: permanganato de potasio y cerio(IV)

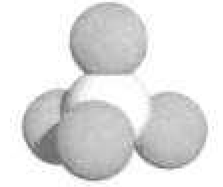
Las soluciones de ion permanganato y de ion cerio(IV) son reactivos oxidantes fuertes cuyas aplicaciones tienen un gran paralelismo. Las semirreacciones de los dos son

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^0 = 1.51 \text{ V}$$

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0'} = 1.44 \text{ V}(1 \text{ M } H_2SO_4)$$

El potencial formal mostrado para la reducción del cerio(IV) es para soluciones que son 1 M en ácido sulfúrico. En ácido perclórico 1 M y en ácido nítrico 1 M, los potenciales son 1.70 V y 1.61 V, respectivamente. Las soluciones de cerio(IV) en los dos últimos ácidos no son muy estables y, por lo tanto, tienen una aplicación limitada.

La semirreacción mostrada para el ion permanganato se presenta solamente en soluciones de ácidos fuertes que son 0.1 M o mayor. En medios menos ácidos, el producto puede ser Mn(III), Mn(IV) o Mn(VI) dependiendo de las condiciones.



Modelo molecular del ion permanganato, MnO_4^-. Además de su aplicación como reactivo analítico, generalmente en forma de su sal de potasio, el permanganato es muy útil como agente oxidante en síntesis orgánica. Se utiliza como un agente blanqueador con grasas, aceites, algodón, seda y otras fibras. También se ha usado como antiséptico y desinfectante, como un componente en botiquines de primeros auxilios, para destruir la materia orgánica en estanques de peces, en la fabricación de placas de circuitos impresos, para neutralizar los efectos del pesticida rotenona y en la eliminación de gases de combustión en la determinación de mercurio. El permanganato de potasio sólido reacciona violentamente con la materia orgánica, y este efecto se usa con frecuencia como una demostración en los cursos de química general. Para explorar más a fondo esta y otras aplicaciones del permanganato, visite http://www.google.com/. Escriba «usos del permanganato» para la búsqueda.

Comparación de los reactivos

A todos los efectos prácticos, el poder oxidante de las soluciones de permanganato y de cerio(IV) es comparable. Sin embargo, las soluciones de cerio(IV) en ácido sul-

TABLA 20.3
Algunos oxidantes comunes utilizados en soluciones patrón

Reactivo y fórmula	Producto de la reducción	Potencial estándar, V	Valorado con	Indicador*	Estabilidad†
Permanganato de potasio, $KMnO_4$	Mn^{2+}	1.51‡	$Na_2C_2O_4$, Fe, As_2O_3	MnO_4^-	(b)
Bromato de potasio, $KBrO_3$	Br^-	1.44‡	$KBrO_3$	(1)	(a)
Cerio(IV), Ce^{4+}	Ce^{3+}	1.44‡	$Na_2C_2O_4$, Fe, As_2O_3	(2)	(a)
Dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$	Cr^{3+}	1.33‡	$K_2Cr_2O_7$, Fe	(3)	(a)
Yodo, I_2	I^-	0.536‡	$BaS_2O_3 \cdot H_2O$, $Na_2S_2O_3$	almidón	(c)

* (1) α-Naftoflavona; (2) complejo 1, 10-fenantrolina hierro(II) (ferroína); (3) ácido de difenilaminosulfónico.
† (a) Indefinidamente estable; (b) moderadamente estable, requiere normalización (valoración) periódica; (c) algo inestable, requiere frecuente normalización.
‡ $E^{0'}$ en H_2SO_4 1 M.

fúrico son estables indefinidamente, mientras que las soluciones de permanganato se descomponen lentamente y, por lo tanto, requieren una renormalización ocasional. Más aún, las soluciones de cerio(IV) en ácido sulfúrico no oxidan el ion cloruro y se pueden utilizar para valorar soluciones de analitos en ácido clorhídrico; por el contrario, el ion permanganato no puede emplearse con soluciones de ácido clorhídrico a menos que se tomen precauciones especiales para evitar la lenta oxidación del ion cloruro que da lugar al consumo adicional del reactivo patrón. Una ventaja del cerio(IV) es que se puede obtener la sal pura del patrón primario, lo que hace posible la preparación directa de soluciones patrón.

Independientemente de estas ventajas de las soluciones de cerio sobre las soluciones de permanganato, estas últimas se utilizan con mayor frecuencia. Una razón se halla el color de las soluciones de permanganato, las cuales son lo bastante intensas para servir como indicador en las valoraciones. Una segunda razón del frecuente uso de las soluciones de permanganato es su bajo costo. El costo de 1 L de solución de $KMnO_4$ 0.02 M es aproximadamente \$0.08, mientras que 1 L de una solución de Ce(IV), de fuerza comparable, cuesta aproximadamente \$2.20 (\$4.40 si se usa reactivo químicamente puro). Otra desventaja de las soluciones de cerio (IV) es su tendencia a formar precipitados de las sales básicas en soluciones que tienen una concentración menor de 0.1 M de ácido fuerte.

Detección de puntos finales

Una propiedad útil de la solución de permanganato de potasio es su intenso color morado, el cual es suficiente para servir como indicador en la mayoría de las valoraciones. Si se añade una cantidad mínima como 0.01 o 0.02 mL de una solución de permanganato 0.02 M a 100 mL de agua, se puede percibir el color morado de la solución resultante. Si la solución de permanganato está muy diluida se puede emplear el ácido difenilaminosulfónico o el complejo de hierro(II) 1,10-fenantrolina (véase la Tabla 19.2) para proporcionar un punto final distinguible.

El punto final con el permanganato no es permanente, puesto que un exceso de iones permanganato reaccionan lentamente con la concentración relativamente grande de los iones manganeso(II) presentes en el punto final, de acuerdo con la reacción

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 5MnO_2(s) + 4H^+$$

La constante de equilibrio para esta reacción es aproximadamente 10^{47}, lo que indica que la concentración en el equilibrio del ion permanganato es extremadamente pequeña incluso en medios muy ácidos. Por fortuna, la velocidad a la cual se alcanza este equilibrio es tan lenta que el punto final disminuye sólo gradualmente durante un periodo aproximado de 30 segundos.

Las soluciones de cerio(IV) son amarillo-naranja, pero el color no es lo bastante intenso para actuar como un indicador en valoraciones. Se dispone de diversos indicadores de oxidación/reducción para las valoraciones con soluciones patrón de cerio(IV). Los más empleados son el complejo de hierro(II) con la 1,10-fenantrolina o alguno de sus derivados sustitutos (véase la Tabla 19.2).

Preparación y estabilidad de soluciones patrón

Las soluciones acuosas de permanganato no son completamente estables debido a la oxidación del agua:

$$4MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2(s) + 3O_2(g) + 4OH^-$$

Aunque la constante de equilibrio para esta reacción indica que los productos resultan favorecidos, las soluciones de permanganao, cuando se preparan adecua-

damente, son razonablemente estables debido a que la reacción de descomposición es lenta. Se catalizan por la luz, el calor, ácidos, bases, manganeso(II) y dióxido de manganeso.

Se pueden preparar soluciones de ion permanganato moderadamente estables si se minimizan los efectos de estos catalizadores, particularmente el dióxido de manganeso. El dióxido de manganeso es un contaminante incluso en el permanganato de potasio sólido del mejor grado de pureza. Más aún, este compuesto se forma en las soluciones recién preparadas del reactivo como resultado de la reacción del ion permanganato con la materia orgánica y el polvo presente en el agua que se usa para preparar la solución. La eliminación del dióxido de manganeso por filtración antes de la valoración mejora notablemente la estabilidad de las soluciones patrón de permanganato. Antes de filtrar, la solución del reactivo se deja reposar aproximadamente 24 horas o se calienta por un breve periodo para acelerar la oxidación de las especies orgánicas que se encuentran generalmente presentes en pequeñas cantidades en el agua destilada y desionizada. No se puede usar papel para la filtración puesto que el ion permanganato reacciona con él para formar dióxido de manganeso adicional.

◄ Las soluciones de permanganato son moderadamente estables siempre y cuando estén libres de dióxido de manganeso y se almacenen en un recipiente oscuro.

Las soluciones de permanganato normalizadas deben almacenarse en la oscuridad. Se requieren la filtración y la renormalización si se detecta cualquier sólido en la solución o en las paredes del recipiente que lo contiene. En cualquier caso, la valoración o normalización cada una o dos semanas es una buena medida de precaución.

Las soluciones que contienen un exceso de permanganato patrón nunca deben calentarse puesto que se descomponen por oxidación del agua. Esta descomposición no se puede compensar con un blanco. Es posible valorar sin error soluciones ácidas de reductores en caliente con permanganato, siempre que el reactivo se añada con bastante lentitud para que no se acumule en gran exceso.

RECUADRO 20.1

Determinación de especies de cromo en muestras de agua

El cromo es un metal importante a analizar en muestras medioambientales. No sólo es de interés la cantidad total de cromo, sino también el estado de oxidación en el que se encuentra. En el agua pueden existir las especies de cromo Cr(III) o como Cr(VI). El cromo(III) es un nutriente esencial y no es tóxico. Sin embargo, el cromo(VI) es un carcinógeno conocido. Por lo tanto, la determinación de la cantidad de cromo en cada uno de estos estados de oxidación es con frecuencia de mayor interés que la cantidad total de cromo. Existen distintos métodos para determinar selectivamente el Cr(VI). Uno de los más extendidos comprende la oxidación del reactivo 1,5-difenilcarbohidrazida (difenilcarbazida) por medio de Cr(VI) en solución ácida. La reacción produce un quelato de Cr(III) y difenilcarbazida, de color rojo púrpura, a la que se puede dar seguimiento colorimétricamente (véase la Sección 26A.3). La reacción directa del Cr(III) y el reactivo es tan lenta que esencialmente sólo se mide el Cr(VI). Para determinar el Cr(III), se oxida la muestra con un exceso de permanganato en solución alcalina para convertir todo el Cr(III) en Cr(VI). El exceso de oxidante se destruye con azida de sodio. Se hace una nueva medición colorimétrica que determina ahora el cromo total [el Cr(VI) original más el que se formó por la oxidación del Cr(III)]. La cantidad de Cr(III) presente se obtiene entonces restando la cantidad de Cr(VI) obtenida en la medición original de la cantidad de cromo total, obtenida después de la oxidación del permanganato. Observe que en este caso se usa el permanganato como un agente oxidante auxiliar.

El cromo ha sido muy apreciado por su belleza como recubrimiento pulido en metales (véase la fotografía) y por sus propiedades anticorrosivas en acero inoxidable y otras aleaciones. En pequeñas cantidades, el cromo(III) es un nutriente esencial. El cromo(VI) en forma de dicromato de sodio es muy utilizado en solución acuosa como un inhibidor de la corrosión en procesos industriales a gran escala. Consulte la nota al margen de la página 575 para mayores detalles sobre el cromo.



EJEMPLO 20.2

Describa cómo prepararía 2.0 L de una solución de $KMnO_4$ (158.03 g/mol), aproximadamente 0.010 M.

$$\text{masa necesaria de } KMnO_4 = 2.0\ \text{L} \times 0.010 \frac{\cancel{\text{mol } KMnO_4}}{\text{L}} \times$$

$$\times\ 158.03 \frac{\text{g } KMnO_4}{\cancel{\text{mol } KMnO_4}} = 3.16\ \text{g } KMnO_4$$

Disuelva aproximadamente 3.2 g de $KMnO_4$ en un poco de agua. Después de que se disuelva por completo, añada agua hasta que el volumen sea de aproximadamente 2.0 L. Caliente la solución hasta que hierva durante un breve periodo y deje que se enfríe. Filtre a través de un crisol de vidrio para filtración y almacene la solución en un recipiente oscuro limpio.

Los compuestos más utilizados para la preparación de soluciones de cerio(IV) aparecen en la Tabla 20.4. El nitrato de cerio y amonio químicamente puro, grado para patrón primario, se encuentra disponible en el comercio y se puede usar para preparar soluciones patrón del catión directamente a partir de su peso. Es más común y menos costoso utilizar el grado reactivo de nitrato de amonio de cerio(IV) o

TABLA 20.4
Compuestos de cerio(IV) útiles analíticamente

Nombre	Fórmula	Masa molar
Nitrato de cerio(IV) y amonio	$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$	548.2
Sulfato de cerio(IV) y amonio	$Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$	632.6
Hidróxido de cerio(IV)	$Ce(OH)_4$	208.1
Hidrógeno sulfato de Ce(IV)	$Ce(HSO_4)_4$	528.4

[5] W. J. Blot *et al.*, *J. Occup. Environ. Med.*, **2000**, *42*(7), 194-198; J. P. Fryzek *et al.*, *J. Occup. Environ. Med.*, **2001**, *43*(7), 635-640.

el hidróxido cérico para preparar soluciones que luego se normalizan. En cualquier caso, el reactivo se disuelve en una solución que debe ser al menos 0.1 M en ácido sulfúrico para evitar la precipitación de sales básicas.

Las soluciones de cerio(IV) en ácido sulfúrico son notablemente estables y pueden almacenarse durante meses o calentarse a 100 °C por periodos prolongados sin que cambie su concentración.

Valoración de soluciones de permanganato y Ce(IV)

El oxalato de sodio es un patrón primario muy utilizado. En soluciones ácidas, el ion oxalato se convierte en el ácido sin disociar. Así, su reacción con permanganato se puede describir de la siguiente manera:

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2(g) + 8H_2O$$

La reacción entre el ion permanganato y el ácido oxálico es compleja y se lleva a cabo lentamente incluso a temperatura elevada a menos que esté presente el manganeso(II) como catalizador. Por lo tanto, cuando se añaden los primeros mililitros del permanganato patrón a una solución caliente de ácido oxálico, se requieren varios segundos antes de que el color del ion permanganato desaparezca. A medida que la concentración del manganeso(II) aparece, la reacción se lleva a cabo cada vez más rápido como resultado de la autocatálisis.

La **autocatálisis** es un tipo de catálisis en la que el producto de una reacción cataliza la reacción. Este fenómeno hace que la velocidad de la reacción aumente a medida que se lleva a cabo la reacción.

Se ha observado que cuando las soluciones de oxalato de sodio se valoran entre 60 °C y 90 °C, el consumo de permanganato oscila entre 0.1% y 0.4% menos que la cantidad teórica, probablemente debido a la oxidación por el aire de una fracción del ácido oxálico. Este pequeño error se puede evitar añadiendo entre el 90% y el 95% del permanganato requerido a una solución fría del oxalato. Cuando se ha consumido por completo el permanganato añadido (como lo indica la desaparición del color), la solución se calienta a aproximadamente 60 °C y se valora hasta la aparición de un color rosa que persiste durante aproximadamente 30 segundos. La desventaja de este procedimiento es que requiere un conocimiento previo de la concentración aproximada de la solución de permanganato para que se le pueda añadir un volumen inicial apropiado; para la mayoría de las aplicaciones, resulta adecuada la valoración directa de la solución de ácido oxálico en caliente (generalmente da resultados un 0.2-0.3% más altos). Cuando se desea mayor exactitud se realiza una valoración directa de la solución caliente de una porción del patrón primario y luego se valoran dos o tres porciones en las cuales la solución no se calienta hasta el final.

El oxalato de sodio también se utiliza en general para normalizar soluciones de Ce(IV). La reacción entre Ce^{4+} y $H_2C_2O_4$ es

◀ Las soluciones de $KMnO_4$ y Ce^{4+} también pueden normalizarse con un alambre de hierro electrolítico o con yoduro de potasio.

$$2Ce^{4+} + H_2C_2O_4 \rightarrow 2Ce^{3+} + 2CO_2(g) + 2H^+$$

Las valoración de cerio(IV) con oxalato de sodio generalmente se lleva a cabo a 50 °C en una solución de ácido clorhídrico que contenga monocloruro de yodo como catalizador.

EJEMPLO 20.3

Se desea normalizar la solución del Ejemplo 20.2 con un patrón primario de $Na_2C_2O_4$ (134.00 g/mol). Si desea usar entre 30 y 45 mL del reactivo para la normalización, ¿qué rango de masas del patrón primario debería pesar?

(continúa)

Para una titulación de 30 mL:

$$\text{cantidad de KMnO}_4 = 30 \text{ mL KMnO}_4^- \times 0.010 \frac{\text{mmol KMnO}_4}{\text{mL KMnO}_4^-}$$

$$= 0.30 \text{ mmol KMnO}_4$$

$$\text{masa de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.30 \text{ mmol KMnO}_4^- \times \frac{5 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4^-}{2 \text{ mmol KMnO}_4^-}$$

$$\times 0.134 \frac{\text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$= 0.101 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Procediendo de la misma manera, se observa que para la valoración con 45 mL:

$$\text{masa de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 45 \times 0.010 \times \frac{5}{2} \times 0.134 = 0.151 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Por lo tanto, debería pesar muestras de 0.10 a 0.15 g del patrón primario.

EJEMPLO 20.4

Una muestra de 0.1278 g de patrón primario de $Na_2C_2O_4$ requiere exactamente 33.31 mL de la solución de permanganato del Ejemplo 20.2 para alcanzar el punto final. ¿Cuál era la molaridad del reactivo de $KMnO_4$?

$$\text{cantidad de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.1278 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{0.13400 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$= 0.95373 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$c_{\text{KMnO}_4} = 0.95373 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{2 \text{ mmol KMnO}_4}{5 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{1}{33.31 \text{ mL KMnO}_4}$$

$$= 0.01145 \text{ M}$$

Empleo de las soluciones de permanganato de potasio y cerio(IV)

La Tabla 20.5 enumera algunas de las múltiples aplicaciones de las soluciones de permanganato y cerio(IV) para la determinación volumétrica de especies inorgánicas. Ambos reactivos se han aplicado también a la determinación de compuestos orgánicos con grupos funcionales que se pueden oxidar.

EJEMPLO 20.5

Las soluciones acuosas que contienen H_2O_2 aproximadamente al 3% (p/p) se venden en droguerías como desinfectantes. Proponga un método para determinar el contenido de peróxido de dicha preparación utilizando la solución patrón des-

TABLA 20.5

Algunas aplicaciones de las soluciones de permanganato de potasio y cerio(IV)

Sustancia buscada	Semirreacción	Condiciones
Sn	$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$	Prerreducción previa con Zn
H_2O_2	$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	
Fe	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$	Prerreducción con $SnCl_2$ or con reductor Jones o Walden
$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$	
V	$VO^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons V(OH)_4^+ + e^-$	Prerreducción previa con amalgama de Bi o SO_2
Mo	$Mo^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons MoO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$	Prerreducción previa con reductor Jones
W	$W^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons WO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$	Prerreducción previa con Zn o Cd
U	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	Reducción con reductor Jones
Ti	$Ti^{3+} + H_2O \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$	Reducción con reductor Jones
$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	
Mg, Ca, Zn, Co, Pb, Ag	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	Oxalatos metálicos moderadamente solubles filtrados, lavados y disueltos en ácido; valoración del ácido oxálico liberado
HNO_2	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$	Tiempo de reacción 15 min.; el exceso de $KMnO_4$ se valora por retroceso
K	$K_2NaCo(NO_2)_6 + 6H_2O \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NO_3^- + 12H^+ + 2K^+ + Na^+ + 11e^-$	Precipitado como $K_2NaCo(NO_2)_6$; filtrado y disuelto en $KMnO_4$; exceso de $KMnO_4$ valorado por retroceso
Na	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	Precipitado como $NaZn(UO_2)_3(OAc)_9$; filtrado, lavado, disuelto; U se determina como se describió anteriormente

crita en los Ejemplos 20.3 y 20.4. Suponga que desea emplear entre 30 y 45 mL del reactivo para cada valoración. La reacción es

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2\,Mn^{2+} + 8H_2O$$

La cantidad de $KMnO_4$ en 35 a 45 mL del reactivo está entre

$$\text{cantidad de } KMnO_4 = 35 \cancel{\text{ mL } KMnO_4^-} \times 0.01145 \frac{\text{mmol } KMnO_4}{\cancel{\text{mL } KMnO_4^-}}$$
$$= 0.401 \text{ mmol } KMnO_4$$

y

$$\text{cantidad de } KMnO_4 = 45 \times 0.01145 = 0.515 \text{ mmol } KMnO_4$$

La cantidad de H_2O_2 consumida por 0.401 mmol de $KMnO_4$ es

$$\text{cantidad de } H_2O_2 = 0.401 \cancel{\text{ mmol } KMnO_4^-} \times \frac{5 \text{ mmol } H_2O_2}{2 \cancel{\text{ mmol } KMnO_4^-}}$$
$$= 1.00 \text{ mmol } H_2O_2$$

y

$$\text{cantidad de } H_2O_2 = 0.515 \times \frac{5}{2} = 1.29 \text{ mmol } H_2O_2$$

Por lo tanto, se necesita tomar muestras que contengan de 1.00 a 1.29 mmol de H_2O_2.

$$\text{masa de la muestra} = 1.00 \cancel{\text{ mmol } H_2O_2} \times 0.03401 \frac{\text{g } H_2O_2}{\cancel{\text{mmol } H_2O_2}} \times \frac{100 \text{ g de muestra}}{3 \text{ g } H_2O_2}$$
$$= 1.1 \text{ g de muestra}$$

(continúa)

a

$$\text{masa de la muestra} = 1.29 \times 0.03401 \times \frac{100}{3} = 1.5 \text{ g de muestra}$$

Por lo tanto, las muestras deberían pesar entre 1.1 y 1.5 g. Dichas muestras se deberían diluir hasta 75 o 100 mL con agua y hacerlas ligeramente ácidas con H_2SO_4 diluido antes de la valoración.

RECUADRO 20.2

Antioxidantes[5]

La oxidación puede tener efectos nocivos sobre las células y tejidos del cuerpo humano. Hay pruebas evidentes de que especies reactivas de oxígeno y de nitrógeno, como por ejemplo el ion superóxido O_2^-, el radical hidroxilo OH·, radicales peroxilo RO_2·, radicales alcoxil RO·, óxido nítrico NO· y dióxido de nitrógeno NO_2·, dañan las células y otros componentes del cuerpo. Un grupo de compuestos conocidos como **antioxidantes** pueden ayudar a contrarrestar la influencia de especies reactivas de oxígeno y nitrógeno. Los antioxidantes son agentes reductores que son tan fácilmente oxidados que pueden proteger a otros compuestos del organismo de la oxidación. Antioxidantes típicos incluyen las vitaminas A, C y E; minerales como el selenio; y ciertas hierbas como el ginkgo, el romero y el cardo.

Se han propuesto varios mecanismos para la acción antioxidante. La presencia de antioxidantes puede dar lugar a una disminución en la formación de las especies reactivas de oxígeno y nitrógeno. Los antioxidantes también pueden rescatar a las especies reactivas o sus precursoras. La vitamina E es un ejemplo de este último comportamiento en su inhibición de la oxidación de lípidos mediante la reacción con radicales intermedios generados a partir de ácidos grasos poliinsaturados. Algunos antioxidantes pueden unir los iones metálicos necesarios para catalizar la formación de los oxidantes reactivos. Otros antioxidantes pueden reparar los daños oxidativos de las biomoléculas o pueden tener influencia en enzimas que catalizan mecanismos de reparación.

Se cree que la vitamina E, o α-tocoferol, impide la aterosclerosis, acelera la cicatrización de heridas y protege al tejido pulmonar de contaminantes inhalados. También puede reducir el riesgo de enfermedades cardiacas y evitar arrugas prematuras. Los investigadores sospechan que la vitamina E tiene otros efectos beneficiosos, que van desde el alivio de la artritis reumatoide hasta la prevención de cataratas. La mayoría de la personas obtiene suficiente vitamina E a través de la dieta y no requiere suplementos. Vegetales de hojas verde oscuro, nueces, aceites vegetales, mariscos, huevos y aguacates son fuentes alimenticias ricas en vitamina E.

El selenio tiene efectos antioxidantes que complementan los de la vitamina E. El selenio es un constituyente necesario de diversas enzimas que eliminan reactivos oxidantes. El metal puede apoyar la función inmunológica y neutralizar los efectos de algunos metales pesados. También puede ayudar a impedir enfermedades cardiacas y algunos tipos de cáncer. En la dieta son buenas fuentes de selenio los cereales, espárragos, el ajo, los huevos, los champiñones, carnes sin grasa y mariscos. Generalmente, la dieta por sí sola suministra suficiente selenio para conservar una buena salud. Deben tomarse suplementos únicamente si los prescribe un médico, puesto que las dosis elevadas pueden ser tóxicas.



Modelo molecular de la vitamina E.

[5] Véase B. Halliwell, *Nutr. Rev.*, **1997**, *55*, 544.

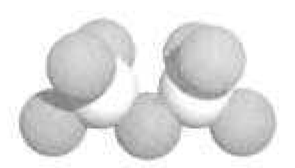
20C.2. Dicromato de potasio

En sus aplicaciones analíticas, el ion dicromato se reduce al ion cromo(III) de color verde:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^0 = 1.33\ V$$

Las valoraciones con el dicromato generalmente se llevan a cabo en soluciones que son aproximadamente 1 M en ácido clorhídrico o sulfúrico. En estos medios, el potencial formal para la semirreacción es 1.0 a 1.1 V.

Las soluciones de dicromato de potasio son estables indefinidamente, se pueden hervir sin descomposición y no reaccionan con el ácido clorhídrico. Más aún, el reactivo del patrón primario está disponible comercialmente y tiene un costo moderado. Las desventajas del dicromato de potasio, comparadas con las del ion cerio(IV) y permanganato, son su bajo potencial de electrodo y la lentitud de su reacción con ciertos agentes reductores.



Modelo molecular del ion dicromato. Durante muchos años, el dicromato en la forma de sales de amonio, potasio o sodio, se utilizó en casi todas las áreas de la química como un poderoso agente oxidante. Además de su empleo como un patrón primario en química analítica se ha utilizado como agente oxidante en química orgánica sintética; como pigmento en industrias de pinturas, colorantes y fotográficas; como agente blanqueador y como inhibidor de la corrosión. La solución de ácido crómico preparada a partir de dicromato de sodio y ácido sulfúrico alguna vez se empleó para limpiar a fondo la cristalería. El dicromato se ha utilizado como el reactivo químico en el analizador de aliento (Breathalyzer®), pero hoy día estos dispositivos se han reemplazado en gran medida por analizadores basados en la absorción de radiación infrarroja. Las primeras fotografías a color usaban los colores producidos por compuestos de cromo en el llamado proceso de fijación con dicromato, pero esto se ha reemplazado por procesos a base de bromuro de plata. El uso de compuestos de cromo en general y dicromato en particular ha disminuido durante las últimas décadas debido al descubrimiento de que los compuestos de cromo son carcinogénos. A pesar de esto, son varios millones de libras de compuestos de cromo fabricados y consumidos por la industria cada año. Antes de utilizar dicromato en el laboratorio, lea el MSDS correspondiente al dicromato de potasio (http://msds.pdc.cornell.edu/) o explore sus propiedades químicas, toxicológicas y carcinógenas. Observe todas las precauciones en el manejo de este útil pero peligroso compuesto químico ya sea en forma sólida o en solución.

Preparación de soluciones de dicromato

Para la mayoría de las aplicaciones, el dicromato de potasio de grado reactivo es lo suficientemente puro para permitir la preparación directa de soluciones patrón: el sólido simplemente se seca de 150 °C a 200 °C antes de ser pesado.

El color anaranjado de la solución de dicromato no es lo bastante intenso para utilizarlo en la detección del punto final. Sin embargo, el ácido difenilaminosulfónico (véase la Tabla 19.2) es un excelente indicador para valoraciones con este reactivo. La forma oxidada del indicador es violeta y su forma reducida es prácticamente incolora; por tanto, el cambio de color observado en una valoración directa cambia del verde del cromo(III) al violeta.

Aplicación de las soluciones de dicromato de potasio

El principal uso del dicromato es la valoración volumétrica del hierro(II) basada en la reacción

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,Fe^{2+} + 14\,H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O$$

Con frecuencia, esta valoración se lleva a cabo en presencia de concentraciones moderadas de ácido clorhídrico.

La reacción del dicromato con hierro(II) se ha empleado ampliamente para la determinación indirecta de algunos agentes oxidantes. En estas aplicaciones, un exceso conocido de una solución de hierro(II) se añade a una solución ácida del analito. El exceso de hierro(II) es entonces valorado por retroceso con dicromato de potasio patrón (véase la Sección 20B.1). La normalización de la solución de hierro(II) por valoración con el dicromato se lleva a cabo simultáneamente a la determinación debido a que las soluciones de hierro(II) tienden a ser oxidadas por el aire. Este método ha sido aplicado a la determinación de iones nitrato, clorato, permanganato y dicromato así como a peróxidos orgánicos y otros agentes oxidantes.

◄ Las soluciones patrón de $K_2Cr_2O_7$ tienen la gran ventaja de que son estables de forma indefinida y no oxidan al HCl. Más aún, el patrón primario químicamente puro no es caro y se encuentra fácilmente disponible en el comercio.

EJEMPLO 20.6

Una muestra de 5.00 mL de brandy se diluyó a 1.000 L en un matraz volumétrico. El etanol (C_2H_5OH) de una alícuota de 25.00 mL de la solución diluida se destiló en 50.00 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.02000 M y al calentar se oxidó a ácido acético.

(continúa)

La reacción es

$$3C_2H_5OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 3CH_3COOH + 11H_2O$$

Después de enfriar, se añadieron 20.00 mL de Fe^{2+} 0.1253 M con una pipeta en el matraz. El exceso de Fe^{2+} se valoró con 7.46 mL del $K_2Cr_2O_7$ patrón hasta el punto final con ácido difenilaminosulfónico. Calcule el porcentaje (p/v) de C_2H_5OH (46.07 g/mol) presente en el brandy.

cantidad total de $K_2Cr_2O_7$

$$= (50.00 + 7.46)\ \text{mL}\ K_2Cr_2O_7 \times 0.02000\ \frac{\text{mmol}\ K_2Cr_2O_7}{\text{mL}\ K_2Cr_2O_7}$$

$$= 1.1492\ \text{mmol}\ K_2Cr_2O_7$$

cantidad de $K_2Cr_2O_7$ consumido por el Fe^{2+}

$$= 20.00\ \text{mL}\ Fe^{2+} \times 0.1253\ \frac{\text{mmol}\ Fe^{2+}}{\text{mL}\ Fe^{2+}} \times \frac{1\ \text{mmol}\ K_2Cr_2O_7}{6\ \text{mmol}\ Fe^{2+}}$$

$$= 0.41767\ \text{mmol}\ K_2Cr_2O_7$$

cantidad de $K_2Cr_2O_7$ consumido por el C_2H_5OH

$$= (1.1492 - 0.41767)\ \text{mmol}\ K_2Cr_2O_7$$

$$= 0.73153\ \text{mmol}\ K_2Cr_2O_7$$

masa de C_2H_5OH

$$= 0.73153\ \text{mmol}\ K_2Cr_2O_7 \times \frac{3\ \text{mmol}\ C_2H_5OH}{2\ \text{mmol}\ K_2Cr_2O_7} = 0.04607\ \frac{\text{g}\ C_2H_5OH}{\text{mmol}\ C_2H_5OH}$$

$$= 0.050552\ \text{g}\ C_2H_5OH$$

$$\text{por ciento de}\ C_2H_5OH = \frac{0.050552\ \text{g}\ C_2H_5OH}{5.00\ \text{mL muestra} \times 25.00\ \text{mL}/1000\ \text{mL}} \times 100\%$$

$$= 40.4\%\ C_2H_5OH$$

20C.3. Yodo

El yodo es un agente oxidante débil que se utiliza principalmente para la determinación de reductores fuertes. La descripción más precisa de la semirreacción para el yodo en estas aplicaciones es

$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \qquad E^0 = 0.536\ \text{V}$$

donde I_3^- es el ion triyoduro.

Las soluciones de yodo patrón tienen una aplicación relativamente limitada comparada con la de otros oxidantes que se han descrito debido que su potencial de electrodo es muy pequeño. Sin embargo, de forma ocasional, este bajo potencial es una ventaja puesto que proporciona un grado de selectividad que hace posible la determinación de agentes reductores fuertes en presencia de otros débiles. Una ventaja

importante del yodo es la disponibilidad de un indicador sensible y reversible para las valoraciones. Las soluciones de yodo carecen de estabilidad y por ello deben ser normalizadas periódicamente.

Propiedades de las soluciones de yodo

El yodo no es muy soluble en agua (0.001 M). Para obtener soluciones que tengan concentraciones del elemento útiles analíticamente, el yodo se disuelve por lo general en soluciones moderadamente concentradas de yoduro de potasio. En este medio, el yodo es razonablemente soluble como consecuencia de la reacción

$$I_2(s) + I^- \rightleftharpoons I_3^- \qquad K = 7.1 \times 10^2$$

◀ Las soluciones preparadas disolviendo yodo en una solución concentrada de yoduro de potasio son correctamente denominadas como *soluciones de triyoduro*. Sin embargo, en la práctica, con frecuencia se denominan *soluciones de yodo* puesto que esta terminología tiene en cuenta el comportamiento estequiométrico de estas soluciones ($I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$).

El yodo se disuelve solo muy lentamente en soluciones de yoduro de potasio, principalmente si la concentración de yodo es baja. Para asegurar su completa disolución, el yodo siempre se disuelve en un pequeño volumen de yoduro de potasio concentrado, teniendo cuidado de evitar la dilución de la solución concentrada hasta que la última traza de yodo sólido haya desaparecido; de lo contrario, la molaridad de la solución diluida aumenta gradualmente con el tiempo. Este problema se puede evitar filtrando la solución a través de un crisol de vidrio poroso antes de su normalización.

Las soluciones de yodo carecen de estabilidad por varias razones, una de las cuales es la volatilidad del soluto. Las pérdidas de yodo que se encuentra en un recipiente abierto ocurren en un tiempo relativamente corto aun en presencia de un exceso de ion yoduro. Además, el yodo ataca lentamente la mayoría de los materiales orgánicos. En consecuencia, nunca se utilizan tapones de corcho o caucho para cerrar los envases del reactivo, y se deben tomar precauciones para proteger las soluciones patrón del contacto con humos y vapores orgánicos.

La oxidación del ion yoduro por el aire provoca también cambios en la molaridad de una solución de yodo:

$$4I^- + O_2(g) + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

En contraste con los otros efectos, esta reacción origina que la molaridad del yodo aumente. La oxidación por el aire se incrementa con ácidos, calor y luz.

Normalización y aplicación de soluciones de yodo

Las soluciones de yodo se pueden normalizar con tiosulfato de sodio anhidro o tiosulfato de bario monohidratado, ambos disponibles comercialmente. La reacción

TABLA 20.6

Algunas aplicaciones de las soluciones de yodo

Sustancia determinada	Semirreacción
As	$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$
Sb	$H_3SbO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3SbO_4 + 2H^+ + 2e^-$
Sn	$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$
H_2S	$H_2S \rightleftharpoons S(s) + 2H^+ + 2e^-$
SO_2	$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$
$S_2O_3^{2-}$	$2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e^-$
N_2H_4	$N_2H_4 \rightleftharpoons N_2(g) + 4H^+ + 2e^-$
Ácido ascórbico	$C_6H_8O_6 \rightleftharpoons C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2e^-$

entre el yodo y el tiosulfato de sodio se estudia en detalle en la Sección 20B.2. Con frecuencia, las soluciones de yodo se valoran con soluciones de tiosulfato de sodio que a su vez han sido normalizadas con yodato de potasio o dicromato de potasio (véase la Sección 20B.2). La Tabla 20.6 resume los métodos que utilizan yodo como un agente oxidante.

20C.4. Bromato de potasio como fuente de bromo

El patrón primario de bromato de potasio se puede conseguir comercialmente y utilizarse directamente para preparar soluciones patrón que son estables indefinidamente. Las valoraciones directas con bromato de potasio son relativamente escasas. En cambio, el reactivo es una fuente de bromo estable y muy utilizada[6]. En esta aplicación, se añade un exceso de bromuro de potasio a una solución ácida del analito. ucir un volumen conocido de patrón de bromato de potasio, se produce una estequiométrica de bromo.

$$\underset{\text{solución patrón}}{BrO_3^-} + \underset{\text{exceso}}{5Br^-} + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

ueración indirecta elude los problemas asociados con el empleo de soluciOón de bromo, que carecen de estabilidad.

atrón de bromato de potasio se utiliza principalmente en la determinación de stos orgánicos que reaccionan con el bromo. Pocas reacciones son lo sufiiente rápidas para que sea posible la valoración directa. En lugar de esto, se un exceso conocido de bromato patrón a la solución que contiene el analito exceso de bromuro de potasio. Después de la acidificación, se deja reposar stra en un recipiente con tapón de vidrio hasta que la reacción bromo/analito completado. Para determinar el exceso de bromo se introduce un exceso de de potasio de modo que se produzca la siguiente reacción:

$$2I^- + Br_2 \rightarrow I_2 + 2Br^-$$

lo liberado se valora con tiosulfato de sodio patrón (véase la Ecuación 20.1).

ciones de sustitución

omo se incorpora en una molécula orgánica ya sea por sustitución o por adi- La sustitución de halógenos incluye el reemplazo del hidrógeno en un anillo ático con un halógeno. Los métodos de sustitución se han aplicado con éxito determinación de compuestos aromáticos que contienen grupos fuertes en ción orto-para, particularmente aminas y fenoles.

MPLO 20.7

na muestra de 0.2981 g de un antibiótico en polvo fue disuelta en HCl y la lución se diluyó a 100.0 mL. Una alícuota 20.00 mL fue transferida a un atraz, seguida de 25.00 mL de $KBrO_3$ 0.01767 M. Se añadió un exceso de KBr ra formar Br_2, y se tapó el matraz. Después de 10 min, tiempo en el que se

---

ra información sobre soluciones de bromato y sus aplicaciones, véase M. R. F. Ashworth, *Titrimetric ganic Analysis*. Parte I, pp. 118-130. Nueva York: Interscience, 1964.

entre el yodo y el tiosulfato de sodio se estudia en detalle en la Sección 20B.2. Con frecuencia, las soluciones de yodo se valoran con soluciones de tiosulfato de sodio que a su vez han sido normalizadas con yodato de potasio o dicromato de potasio (véase la Sección 20B.2). La Tabla 20.6 resume los métodos que utilizan yodo como un agente oxidante.

20C.4. Bromato de potasio como fuente de bromo

El patrón primario de bromato de potasio se puede conseguir comercialmente y utilizarse directamente para preparar soluciones patrón que son estables indefinidamente. Las valoraciones directas con bromato de potasio son relativamente escasas. En cambio, el reactivo es una fuente de bromo estable y muy utilizada[6]. En esta aplicación, se añade un exceso de bromuro de potasio a una solución ácida del analito. Al introducir un volumen conocido de patrón de bromato de potasio, se produce una cantidad estequiométrica de bromo.

▶ 1 mol $KBrO_3$ = 3 mol Br_2.

$$\underset{\text{solución patrón}}{BrO_3^-} + \underset{\text{exceso}}{5Br^-} + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

Esta generación indirecta elude los problemas asociados con el empleo de soluciones patrón de bromo, que carecen de estabilidad.

El patrón de bromato de potasio se utiliza principalmente en la determinación de compuestos orgánicos que reaccionan con el bromo. Pocas reacciones son lo suficientemente rápidas para que sea posible la valoración directa. En lugar de esto, se añade un exceso conocido de bromato patrón a la solución que contiene el analito más un exceso de bromuro de potasio. Después de la acidificación, se deja reposar la muestra en un recipiente con tapón de vidrio hasta que la reacción bromo/analito se haya completado. Para determinar el exceso de bromo se introduce un exceso de yoduro de potasio de modo que se produzca la siguiente reacción:

$$2I^- + Br_2 \rightarrow I_2 + 2Br^-$$

El yodo liberado se valora con tiosulfato de sodio patrón (véase la Ecuación 20.1).

Reacciones de sustitución

El bromo se incorpora en una molécula orgánica ya sea por sustitución o por adición. La sustitución de halógenos incluye el reemplazo del hidrógeno en un anillo aromático con un halógeno. Los métodos de sustitución se han aplicado con éxito en la determinación de compuestos aromáticos que contienen grupos fuertes en posición orto-para, particularmente aminas y fenoles.

EJEMPLO 20.7

Una muestra de 0.2981 g de un antibiótico en polvo fue disuelta en HCl y la solución se diluyó a 100.0 mL. Una alícuota 20.00 mL fue transferida a un matraz, seguida de 25.00 mL de $KBrO_3$ 0.01767 M. Se añadió un exceso de KBr para formar Br_2, y se tapó el matraz. Después de 10 min, tiempo en el que se

[6] Para información sobre soluciones de bromato y sus aplicaciones, véase M. R. F. Ashworth, *Titrimetric Organic Analysis*, Parte I, pp. 118-130. Nueva York: Interscience, 1964.

bromó la sulfanilamida, se añadió un exceso de KI. El yodo liberado se valoró con 12.92 mL de tiosulfato de sodio 0.1215 M. Las reacciones son

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

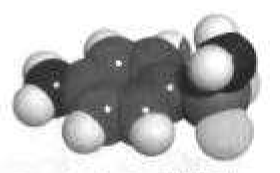
$$NH_2C_6H_4SO_2NH_2 + 2Br_2 \longrightarrow NH_2C_6H_2Br_2SO_2NH_2 + 2H^+ + 2Br^-$$

sulfanilamida

$$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2 \qquad \text{(exceso de KI)}$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Calcule el porcentaje de sulfanilamida ($NH_2C_6H_4SO_2NH_2$, 172.21 g/mol) en el polvo.



Modelo molecular de sulfanilamida. En la década de 1930, se descubrió que la sulfanilamida era un eficaz agente antibacteriano. En un esfuerzo por suministrar el fármaco para que pudiera ser convenientemente administrado a los pacientes, las empresas farmacéuticas distribuyeron elixir de sulfanilamida con una alta concentración de etilenglicol, el cual es tóxico para los riñones. Como consecuencia, más de 100 personas murieron por los efectos del disolvente. Este hecho originó la rápida discusión de la Ley Federal de 1938 sobre Alimentos, Drogas y Cosméticos, según la cual se requerían pruebas de toxicidad previas al lanzamiento de un producto al mercado y que apareciera la lista de los ingredientes activos en las etiquetas

cantidad total de Br_2

$$= 25.00\ \text{mL KBrO}_3 \times 0.01767\ \frac{\text{mmol KBrO}_3}{\text{mL KBrO}_3} \times \frac{3\ \text{mmol Br}_2}{\text{mmol KBrO}_3}$$

$$= 1.32525\ \text{mmol Br}_2$$

A continuación se calcula la cantidad de Br_2 que había en exceso respecto a la requerida para la bromación del analito:

cantidad en exceso de Br_2 = cantidad de I_2

$$= 12.92\ \text{mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 0.1215\ \frac{\text{mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times \frac{1\ \text{mmol I}_2}{2\ \text{mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$= 0.78489\ \text{mmol Br}_2$$

La cantidad de Br_2 consumido por la muestra está dada por

$$\text{cantidad en exceso de Br}_2 = 1.32525 - 0.78489 = 0.54036\ \text{mmol Br}_2$$

masa del analito

$$= 0.54036\ \text{mmol Br}_2 \times \frac{1\ \text{mmol analito}}{2\ \text{mmol Br}_2} \times 0.17221\ \frac{\text{g analito}}{\text{mmol analito}}$$

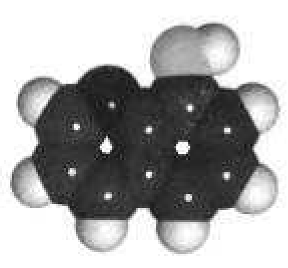
$$= 0.046528\ \text{g analito}$$

$$\text{porcentaje de analito} = \frac{0.046528\ \text{g analito}}{0.2891\ \text{g muestra} \times 20.00\ \text{mL}/100\ \text{mL}} \times 100\%$$

$$= 80.47\%\ \text{sulfanilamida}$$

Un ejemplo importante de la utilización de una reacción de sustitución de bromo es la determinación de 8-hidroxiquinolina:

$$\text{8-hidroxiquinolina (OH, N)} + Br_2 \longrightarrow \text{5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina (OH, N, Br, Br)} + 2HBr$$



Modelo molecular de 8-hidroxiquinolina.

En contraste con la mayoría de las sustituciones con bromo, esta reacción es lo suficientemente rápida en solución de ácido clorhídrico para hacer posible la valoración directa. La valoración de 8-hidroxiquinoleína con bromo es particularmente importante porque el primer compuesto es un excelente agente precipitante para cationes (véase la Sección 12C.3). Por ejemplo, se puede determinar el aluminio de acuerdo con la secuencia de reacciones:

$$Al^{3+} + 3HOC_9H_6N \xrightarrow{\text{pH 4-9}} Al(OC_9H_6N)_3(s) + 3H^+$$

$$Al(OC_9H_6N)_3(s) \xrightarrow{\text{4 M HCl, caliente}} 3HOC_9H_6N + Al^{3+}$$

$$3HOC_9H_6N + 6Br_2 \longrightarrow 3HOC_9H_4NBr_2 + 6HBr$$

Las relaciones estequiométricas en este caso son

$$1 \text{ mol } Al^{3+} = 3 \text{ mol } HOC_9H_6N = 6 \text{ mol } Br_2 = 2 \text{ mol } KBrO_3$$

Reacciones de adición

Las reacciones de adición incluyen la apertura de un doble enlace olefínico. Por ejemplo, 1 mol de etileno reacciona con 1 mol de bromo en la reacción

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow H_2CBr{-}CBrH_2$$

La literatura contiene numerosas referencias del empleo de bromo para el cálculo de insaturaciones olefínicas en grasas, aceites y productos del petróleo. En la Sección 37I.3 se menciona un método para la determinación de ácido ascórbico en tabletas de vitamina C.

20C.5. Determinación de agua con el reactivo de Karl Fischer

En la industria y en el comercio, uno de los métodos analíticos más ampliamente utilizados es el procedimiento de valoración Karl Fisher para la determinación de agua en diversos tipos de sólidos y líquidos orgánicos. Este importante método de

valoración se basa en una oxidación/reducción que es relativamente específica para el agua[7].

Descripción de la estequiometría de la reacción

La reacción de Karl Fisher se basa en la oxidación del dióxido de azufre mediante yodo. En un disolvente que no es ni ácido ni básico —un disolvente aprótico— la reacción se puede resumir como

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$$

En esta reacción, dos moles de agua son consumidos por cada mol de yodo. Sin embargo, la estequiometría puede variar de 2:1 a 1:1 dependiendo de la presencia de ácidos y bases en la disolución.

Química clásica Para estabilizar la estequiometría y desplazar el equilibrio hacia la derecha, Fisher añadió piridina (C_5H_5N) y utilizó como disolvente metanol anhidro. Se empleó un gran exceso de piridina para formar el complejo del I_2 y SO_2. La reacción clásica se ha mostrado como si ocurriera en dos pasos. En el primer paso, I_2 y SO_2 reaccionan en presencia de piridina y agua para formar sulfito de piridinio y yoduro de piridinio.

$$C_5H_5N \cdot I_2 + C_5H_5N \cdot SO_2 + C_5H_5N + H_2O \rightarrow 2C_5H_5N \cdot HI + C_5H_5N \cdot SO_3 \tag{20.2}$$

$$C_5H_5N^+ \cdot SO_3^- + CH_3OH \rightarrow C_5H_5N(H)SO_4CH_3 \tag{20.3}$$

donde I_2, SO_2 y SO_3 aparecen como complejos formados por la piridina. Este segundo paso es importante porque el sulfito de piridinio también puede consumir agua.

$$C_5H_5N^+ \cdot SO_3^- + H_2O \rightarrow C_5H_5NH^+SO_4H^- \tag{20.4}$$

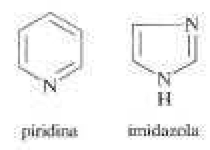
Esta última reacción no es deseable porque no es específica para el agua. Se puede prevenir por completo si está presente un gran exceso de metanol. Observe que la estequiometría es de un mol de I_2 por mol de H_2O presente.

Para el análisis volumétrico, el reactivo clásico de Karl Fisher consta de I_2, SO_2, piridina y metanol anhidro u otro disolvente disponible. El reactivo se descompone con el tiempo y debe ser normalizado con frecuencia. Varios proveedores disponen comercialmente de los reactivos de Karl Fisher estabilizados. Para cetonas y aldehídos los proveedores comerciales han formulado reactivos especiales. Para métodos culombimétricos (véase el Capítulo 22), el reactivo de Karl Fisher contiene KI en vez de I_2, puesto que, como veremos, el I_2 se genera electroquímicamente.

Química libre de piridina En los últimos años, la piridina, por su desagradable olor, ha sido reemplazada en el reactivo de Karl Fisher por otras aminas, particularmente la imidazola, que aparece en el margen. Estos reactivos libres de piridina están disponibles comercialmente para los procesos tanto volumétricos como cu-

[7] Para una revisión de la composición y usos del reactivo de Karl Fischer, véanse S. K. MacLeod, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 557A; J. D. Mitchell Jr. y D. M. Smith, *Aquametry*, 2.ª ed., Vol. 3. Nueva York: Wiley, 1977.

lombimétricos de Karl Fisher. Se han llevado a cabo estudios más detallados de la reacción[8]. Se cree que la reacción sucede de la siguiente manera:



piridina imidazola

(1) Solvólisis $2ROH + SO_2 \rightleftharpoons RSO_3^- + ROH_2^+$

(2) Acción reguladora (tampón) $B + RSO_3^- + ROH_2^+ \rightleftharpoons BH^+SO_3R^- + ROH$

(3) Redox $B{\cdot}I_2 + BH^+SO_3R^- + B + H_2O \rightleftharpoons BH^+SO_4R^- + 2BH^+I^-$

Observe que la estequiometría es de nuevo de un mol de I_2 consumido por cada mol de H_2O presente en la muestra.

Reacciones de interferencia Pueden presentarse diversas reacciones que causan interferencias en la valoración de Karl Fisher. Estas reacciones indeseables pueden originar resultados demasiado altos, demasiado bajos o simplemente imprecisos. La oxidación del yodo en el reactivo culombimétrico por agentes reductores como Cu(II), Fe(III), nitrito, Br_2, Cl_2 o quinona producen I_2, el cual puede reaccionar con el H_2O y originar resultados bajos puesto que no se requiere todo el I_2 generado. Los grupos carbonilo en aldehídos y cetonas pueden reaccionar con SO_2 y H_2O para formar complejos de disulfito. Puesto que esta reacción consume agua, los resultados de la valoración de nuevo son demasiado bajos. La sustitución de una base más débil como la piridina por imidazola puede minimizar el problema.

El yodo generado culombimétricamente o presente en el reactivo se puede reducir por especies oxidables como el ácido ascórbico, amoniaco, alcoholes de azufre, Tl^+, Sn^2, In^+, hidroxilaminas y tiosulfito. Esto origina un consumo de I_2 y las determinaciones de agua son demasiado altas. Los derivados fenólicos y los bicarbonatos también son la causa de la reducción del I_2.

Algunos compuestos que interfieren reaccionan para producir agua, lo que origina que los resultados para el agua sean demasiado altos. Los ácidos carboxílicos pueden reaccionar con alcoholes para producir éster y agua. Para minimizar este problema, se puede eliminar el alcohol en el reactivo, o se puede utilizar un alcohol que reaccione a una velocidad más lenta que el metanol. El pH del reactivo puede aumentar puesto que la formación de ésteres generalmente se cataliza por ácidos. Las cetonas y los aldehídos pueden reaccionar con disolventes alcohólicos para formar compuestos cetales y acetales con la producción de agua de acuerdo con

$$R_2C{=}O + 2CH_3OH \rightarrow R_2C(OCH_3)_2 + H_2O$$

Las cetonas aromáticas son menos reactivas que las cetonas alifáticas; los aldehídos son mucho más reactivos que las cetonas. Se han formulado algunas preparaciones de reactivos comerciales para minimizar este problema mediante la utilización de alcoholes que reaccionan lentamente y empleando un pH más alto.

Los silanoles y siloxanos cíclicos también pueden reaccionar con los alcoholes para producir éteres y agua. Algunos óxidos metálicos, hidróxidos y carbonatos pueden reaccionar con HI para producir agua. Todos ellos aumentan la cantidad de I_2 consumida y producen resultados que son demasiado altos.

Detección del punto final

Se puede observar a simple vista un punto final en la valoración Karl Fisher tomando como base el color marrón del reactivo en exceso. Sin embargo, es más común

[8] E. Scholz, *Karl Fischer Titration*. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

que los puntos finales se obtengan a partir de medidas electroanalíticas. Diversos fabricantes de instrumentos ofrecen aparatos automáticos o semiautomáticos para llevar a cabo la valoración Karl Fisher. Todos ellos se basan en la detección electrométrica del punto final. Los detalles de funcionamiento de los aparatos para valoraciones de Karl Fisher se mencionan en el Capítulo 22.

Propiedades de reactivos

El reactivo de Karl Fisher se descompone con el paso del tiempo. Puesto que la descomposición es especialmente rápida inmediatamente después de la preparación, es una práctica común preparar el reactivo uno o dos días antes de que se vaya a utilizar. En general, su fuerza debe establecerse diariamente con una solución patrón de agua en metanol. Una firma comercial del reactivo Karl Fisher ha conseguido actualmente disponer de un reactivo que requiere únicamente una renormalización (revalorización) ocasional.

Es obvio que se debe tener gran precaución para evitar que la humedad atmosférica contamine el reactivo de Karl Fisher y la muestra. Todo el material de vidrio se debe secar cuidadosamente antes de utilizarlo y la solución patrón debe conservarse fuera del contacto con el aire. Además es necesario minimizar el contacto entre la atmósfera y la solución durante la valoración.

Aplicaciones

El reactivo de Karl Fisher se ha aplicado a la determinación de agua en numerosos tipos de muestras. Hay diversas variaciones de la técnica básica, dependiendo de la solubilidad del material, el estado en el cual está retenida el agua y el estado físico de la muestra. Si la muestra se puede disolver por completo en metanol, generalmente es posible una valoración rápida directa. Este método se ha aplicado a la determinación de agua en muchos ácidos orgánicos como alcoholes, ésteres, éteres, anhídridos y haluros. Las sales hidratadas de la mayoría de los ácidos orgánicos, así como los hidratos de algunas sales inorgánicas que son solubles en metanol, se pueden determinar también por valoración directa.

La valoración directa de las muestras que sólo están parcialmente disueltas en el reactivo, generalmente origina la recuperación incompleta del agua. Sin embargo, se han obtenido resultados satisfactorios con este tipo de muestra añadiendo un exceso de reactivo y revalorando con una solución patrón de agua en metanol después de un tiempo preciso para que ocurra la reacción. Una alternativa eficaz es extraer el agua de la muestra por reflujo con metanol anhidro u otros disolventes orgánicos. La solución resultante se valora entonces directamente con la solución de Karl Fisher.

TAREAS EN LA RED

Visite **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú de Chapter Resources, elija Web Works. Localice la sección del Capítulo 20 y haga clic en el enlace con el sitio Web en la Cornell University MSDS. Localice y lea el MSDS para el dicromato de potasio y explore sus propiedades químicas, toxicológicas y cancerígenas. ¿Cuáles son los signos y síntomas generales de una sobreexposición? ¿Qué procedimientos de primeros auxilios se sugieren?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

*20.1. Escriba las ecuaciones iónicas netas ajustadas para describir
(a) la oxidación del Mn^{2+} a MnO_4^- con peroxidisulfato de amonio.
(b) la oxidación del Ce^{3+} a Ce^{4+} con bismutato de sodio.
(c) la oxidación del U^{4+} a UO_2^{2+} con H_2O_2.
(d) la reacción de $V(OH)_4^+$ en un reductor Walden.
(e) la valoración de H_2O_2 con $KMnO_4$.
(f) la reacción entre KI y ClO_3^- en solución ácida.

20.2. Escriba las ecuaciones iónicas netas para escribir
(a) la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} con SO_2.
(b) la reacción de H_2MoO_4 en un reductor Jones.
(c) la oxidación del HNO_2 con una solución de MnO_4^-.
(d) la reacción de anilina ($C_6H_5NH_2$) con una mezcla de $KBrO_3$ y KBr en solución ácida.
(e) la oxidación con aire de $HAsO_3^{2-}$ a $HAsO_4^{2-}$.
(f) la reacción de KI con HNO_2 en solución ácida.

*20.3. ¿Por qué siempre se utiliza el reductor Walden con soluciones que contienen concentraciones apreciables de HCl?

20.4. ¿Por qué es preferible la amalgama de zinc al zinc puro en un reductor Jones?

*20.5. Escriba una ecuación iónica neta ajustada para la reducción del UO_2^{2+} en un reductor Walden.

20.6. Escriba una ecuación iónica neta ajustada para la reducción del TiO^{2+} en un reductor Jones.

*20.7. ¿Por qué se emplean con menos frecuencia para las valoraciones las soluciones patrón de reductores que las soluciones patrón de oxidantes?

*20.8. ¿Por qué las soluciones patrón de $KMnO_4$ se utilizan pocas veces para la valoración de soluciones que contienen HCl?

20.9. ¿Por qué las soluciones de Ce^{4+} nunca se utilizan para la valoración de reductores en soluciones básicas?

*20.10. Escriba una ecuación iónica neta que muestre por qué los puntos finales del $KMnO_4$ pierden color.

20.11. ¿Por qué se filtran las soluciones de $KMnO_4$ antes de que sean normalizadas?

20.12. ¿Por qué las soluciones de $KMnO_4$ y $Na_2S_2O_3$ generalmente se almacenan en botellas para reactivo oscuras?

*20.13. Cuando se dejó una solución de $KMnO_4$ en una bureta durante 3 horas, se formó un aro de color marrón en la superficie del líquido. Escriba una ecuación iónica neta que indique la razón de esta observación.

20.14. ¿Cuál es el uso principal de las soluciones patrón de $K_2Cr_2O_7$?

*20.15. ¿Por qué las soluciones de yodo se preparan disolviendo I_2 en KI concentrado?

20.16. Una solución patrón de I_2 aumentó su molaridad con el paso del tiempo. Escriba una ecuación iónica neta que explique dicho incremento.

*20.17. Cuando se introduce una solución de $Na_2S_2O_3$ en una solución de HCl, se forma una turbidez casi de inmediato. Escriba una ecuación iónica neta que explique este fenómeno.

20.18. Sugiera una forma en la que una solución de KIO_3 se pudiera utilizar como una fuente de cantidades conocidas de I_2.

*20.19. Escriba ecuaciones ajustadas que muestren cómo se podría utilizar el $KBrO_3$ como un patrón primario para soluciones de $Na_2S_2O_3$.

20.20. Escriba las ecuaciones ajustadas que muestren cómo se podría utilizar el $K_2Cr_2O_7$ como patrón primario para soluciones de $Na_2S_2O_3$.

*20.21. Escriba una ecuación iónica neta ajustada que describa la valoración de hidracina (N_2H_4) con yodo patrón.

20.22. En la valoración de soluciones de I_2 con $Na_2S_2O_3$, el indicador almidón no se añade hasta el momento justo antes de lograr la equivalencia química. ¿Por qué?

20.23. Una solución preparada disolviendo una muestra de 0.2256 g de alambre de hierro electrolítico en ácido se hizo pasar a través de un reductor Jones. El hierro(II) de la solución resultante requirió una valoración con 35.37 mL. Calcule la concentración molar del oxidante si el valorante utilizado fue
*(a) Ce^{4+} (producto: Ce^{3+}).
(b) $Cr_2O_7^{2-}$ (producto: Cr^{3+}).
*(c) MnO_4^- (producto: Mn^{2+}).
(d) $V(OH)_4^+$ (producto: VO^{2+}).
*(e) IO_3^- (producto: ICl_2^-).

*20.24. ¿Cómo prepararía 500.0 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.02500 M?

20.25. ¿Cómo prepararía 2.000 L de $KBrO_3$ 0.02500 M?

*20.26. ¿Cómo prepararía 2.0 L de $KMnO_4$ aproximadamente 0.0500 M?

20.27. ¿Cómo prepararía 2.0 L de I_3^- aproximadamente 0.05 M?

*20.28. La valoración de 0.1756 g de patrón primario $Na_2C_2O_4$ requirió 32.04 mL de una solución de permanganato de potasio. Calcule la concentración molar de $KMnO_4$ en esta solución.

20.29. Una muestra de 0.1809 g de alambre de hierro puro se disolvió en ácido, reduciéndose al estado +2, y se valoró con 31.33 mL de cerio(IV). Calcule la concentración molar de la solución de Ce^{4+}.

*20.30. El yodo que se produjo cuando se añadió un exceso de KI a una solución que contenía 0.1259 g de $K_2Cr_2O_7$ requirió una valoración de 41.26 mL de

$Na_2S_2O_3$. Calcule la concentración molar de la solución de tiosulfato.

20.31. Una muestra de 0.1017 g de $KBrO_3$ se disolvió en HCl diluido y se trató con un exceso no conocido de KI. El yodo liberado requirió 39.75 mL de una solución de tiosulfato de sodio. Calcule la concentración molar del $Na_2S_2O_3$.

***20.32.** El Sb(III) en 0.978 g de una muestra de mineral necesitó 44.87 mL en una valoración con I_2 0.02870 M [producto de la reacción: Sb(V)]. Exprese los resultados de este análisis en (a) porcentaje de Sb y (b) porcentaje de antimonita (Sb_2S_3).

20.33. Calcule el porcentaje de MnO_2 en una muestra de mineral si el I_2 liberado por una muestra de 0.1344 g en la reacción neta

$$MnO_2(s) + 4H^+ + 2I^- \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + 2H_2O$$

necesitó 32.30 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.07220 M.

***20.34.** En condiciones adecuadas, la tiourea es oxidada a sulfato con soluciones de bromato

$$3CS(NH_2)_2 + 4BrO_3^- + 3H_2O \rightleftharpoons 3CO(NH_2)_2 + 3SO_4^{2-} + 4Br^- + 6H^+$$

Una muestra de 0.0715 g de un material consumió 14.1 mL de $KBrO_3$ 0.00833 M. ¿Cuál era el porcentaje de pureza de la muestra de tiourea?

***20.35.** Una muestra de 0.7120 g de mineral de hierro se disolvió y se hizo pasar a través de un reductor Jones. La valoración del Fe(II) producido necesitó 39.21 mL de $KMnO_4$ 0.02086 M. Exprese los resultados de este análisis en (a) porcentaje de Fe y (b) porcentaje de Fe_2O_3.

20.36. El Sn en 0.4352 g de muestra de mineral se redujo al estado +2 con Pb y se valoró con 29.77 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.01735 M. Calcule los resultados de este análisis expresados en (a) porcentaje de Sn y (b) porcentaje de SnO_2.

***20.37.** El tratamiento de la hidroxilamina (H_2NOH) con un exceso de Fe(III) dio por resultado la formación de N_2O y una cantidad equivalente de Fe(II):

$$2H_2NOH + 4Fe^{3+} \rightarrow N_2O(g) + 4Fe^{2+} + 4H^+ + H_2O$$

Calcule la concentración molar de una solución de H_2NOH si el Fe(II) producido al tratar una alícuota de 50.00 mL necesitó 19.83 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.0325 M.

20.38. La materia orgánica de una muestra de 0.9280 g de un preparado para quemaduras fue eliminada reduciéndola a cenizas, y posteriormente el residuo sólido de ZnO se disolvió en ácido. El tratamiento con $(NH_4)_2C_2O_4$ dio por resultado la formación de ZnC_2O_4 (moderadamente soluble). El sólido se filtró, lavó y después se redisolvió en ácido diluido. El $H_2C_2O_4$ liberado necesitó 37.81 mL de $KMnO_4$ 0.01508 M. Calcule el porcentaje de ZnO en el preparado.

***20.39.** Se determinó el $KClO_3$ en 0.1279 g de muestra de un explosivo mediante la reacción con 50.00 mL de Fe^{2+} 0.08930 M:

$$ClO_3^- + 6Fe^{2+} + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 3H_2O + 6Fe^{3+}$$

Cuando se completó la reacción, el exceso de Fe^{2+} fue valorado por retroceso con 14.93 mL de Ce^{4+} 0.083610 M. Calcule el porcentaje de $KClO_3$ en la muestra.

20.40. El tetraetilo de plomo [$Pb(C_2H_5)_4$] en una muestra de 25.00 mL de combustible para avión se agitó con 15.00 mL de I_2 0.02095 M, según la reacción:

$$Pb(C_2H_5)_4 + I_2 \rightarrow Pb(C_2H_5)_3I + C_2H_5I$$

Una vez completada la reacción, el I_2 que no se utilizó, se valoró con 6.09 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.03465 M. Calcule el peso (en miligramos) del $Pb(C_2H_5)_4$ (323.4 g/mol) por cada litro de la gasolina.

***20.41.** Una muestra de 7.41 g de una preparación para control de hormigas se descompuso por calcinación húmeda con H_2SO_4 y HNO_3. El As del residuo se redujo al estado trivalente con hidracina. Después de eliminar el exceso de agente reductor, el As(III) necesitó 24.56 mL al ser valorado con I_2 0.01985 M en un medio ligeramente alcalino. Exprese los resultados de este análisis en porcentaje de As_2O_3 en la muestra original.

20.42. Se analizó el sodio en una muestra de cloruros de metales alcalinos disolviendo 0.800 g de muestra en agua y diluyendo hasta exactamente 500 mL. Una alícuota de 25.0 mL se trató de tal manera que se precipitara el sodio como $NaZn(UO_2)_3(OAc)_9 \cdot 6H_2O$. El precipitado se filtró, se disolvió en ácido y se hizo pasar a través de un reductor de plomo, que convirtió al uranio en U^{4+}. La oxidación de éste a UO_2^{2+} necesitó 19.9 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.100 M. Calcule el porcentaje de NaCl en la muestra.

***20.43.** La concentración de etilmercaptano en una mezcla se determinó agitando 1.534 g de muestra con 50.0 mL de I_2 0.01293 M:

$$2C_2H_5SH + I_2 \rightarrow C_2H_5SSC_2H_5 + 2I^- + 2H^+$$

El exceso de I_2 fue valorado por retroceso con 15.72 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.01425 M. Calcule el porcentaje de C_2H_5SH (62.13 g/mol).

20.44. Una muestra de 4.971 g que contenía el mineral telurita se disolvió y se trató con 50.00 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.03114 M:

$$3TeO_2 + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3H_2TeO_4 + 2Cr^{3+} + H_2O$$

Cuando se completó la reacción, el exceso de $Cr_2O_7^{2-}$ necesitó una valoración por retroceso con 10.05 mL de Fe^{2+} 0.1135 M. Calcule el porcentaje de TeO_2 en la muestra.

*20.45. Un método sensible para el I^- en presencia de Cl^- y Br^- implica la oxidación de I^- al IO_3^- con Br_2. El exceso de Br_2 se elimina por ebullición o por reducción con ion formiato. El IO_3^- que se produjo se determinó añadiendo un exceso de I^- y valorando el I_2 resultante. Una muestra de 1.309 g de la mezcla de haluros se disolvió y se analizó por el procedimiento anterior; se requirieron 19.96 mL de tiosulfato 0.05982 M. Calcule el porcentaje de KI en la muestra.

*20.46. Una muestra de 1.065 g de acero inoxidable se disolvió en HCl (este tratamiento convierte el Cr presente en Cr^{3+}) y se diluyó a 500.0 mL en un matraz volumétrico. Una alícuota de 50.00 mL se hizo pasar a través del reductor Walden y luego se valoró con 13.72 mL de $KMnO_4$ 0.01920 M. Una alícuota de 100.0 mL se hizo pasar a través del reductor Jones sobre 50 mL de Fe^{3+} 0.10 M. La valoración de la solución resultante necesitó 36.43 mL de solución de $KMnO_4$. Calcule los porcentajes de Fe y Cr en la aleación.

20.47. Una muestra de 2.559 g que contenía tanto Fe como V se disolvió en condiciones que convirtieron los elementos a Fe(III) y V(V). La solución se diluyó a 500.0 mL y una alícuota de 50.00 mL se hizo pasar a través de un reductor Walden y se valoró con 17.74 mL de Ce^{4+} 0.1000 M. Una segunda alícuota de 50.00 mL se hizo pasar a través de un reductor Jones y necesitó 44.67 mL de la misma solución de Ce^{4+} para alcanzar un punto final. Calcule el porcentaje de Fe_2O_3 y de V_2O_5 en la muestra.

*20.48. Una alícuota de 25.0 mL de una solución que contenía ion Tl(I) se trató con K_2CrO_4. El Tl_2CrO_4 se filtró, se lavó para eliminar el exceso del agente precipitante y se disolvió en H_2SO_4 diluido. El $Cr_2O_7^{2-}$ producido se valoró con 39.52 mL de solución de Fe^{2+} 0.1044 M. ¿Cuál era la masa de Tl en la muestra? Las reacciones son

$$2Tl^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Tl_2CrO_4(s)$$
$$2Tl_2CrO_4(s) + 2H^+ \rightarrow 4Tl^+ + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

*20.49. Una mezcla de gas se hizo pasar a una velocidad de 2.50 L/min a través de una solución de hidróxido de sodio durante 64.00 min. El SO_2 de la mezcla fue retenido como ion sulfito

$$SO_2(g) + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$$

Después de acidificar con HCl, el sulfito se valoró con 4.98 mL de KIO_3 0.003125 M:

$$IO_3^- + 2H_2SO_3 + 2Cl^- \rightarrow ICl_2^- + SO_4^{2-} + 2H^+$$

Use 1.20 g/L para la densidad de la mezcla y calcule la concentración de SO_2 en ppm.

20.50. Una muestra de 24.7 L de aire extraído de las cercanías de un horno de carbón se hizo pasar por pentóxido de yodo a 150 °C, donde el CO se convirtió en CO_2 y se produjo una cantidad químicamente equivalente de I_2:

$$I_2O_5(s) + 5CO(g) \rightarrow 5CO_2(g) + I_2(g)$$

El I_2 se destiló a esta temperatura y se recogió sobre una solución de KI. El I_3^- que se produjo se valoró con 7.76 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.00221 M. ¿El aire de este espacio cumple con el reglamento federal que permite un nivel máximo de CO no mayor de 50 ppm?

*20.51. Una muestra de aire de 30.00 L se hizo pasar a través de una torre de absorción que contenía una solución de Cd^{2+}, donde el H_2S se retuvo como CdS. La muestra se acidificó y se trató con 10.00 mL de I_2 0.01070 M. Una vez completada la reacción

$$S^{2-} + I_2 \rightarrow S(s) + 2I^-$$

el yodo en exceso se valoró con 12.85 mL de tiosulfato 0.01344 M. Calcule la concentración de H_2S en ppm; utilice 1.20 g/L para la densidad de la corriente de gas.

20.52. Un cuadrado de película fotográfica de 2.0 cm se suspendió por uno de sus bordes en una solución al 5% de $Na_2S_2O_3$ para disolver los haluros de plata. Después de remover y lavar la película, la solución se trató con un exceso de Br_2 para oxidar el yodo presente a IO_3^- y destruir el exceso de ion

tiosulfato. La solución se hirvió para eliminar el bromo y se añadió un exceso de yodo. El yodo liberado se valoró con 13.7 mL de solución de tiosulfato 0.0352 M.

(a) Escriba las ecuaciones ajustadas para las reacciones involucradas en este método.

(b) Calcule la masa en miligramos de AgI por centímetro cuadrado de película.

***20.53.** El método Winkler para oxígeno disuelto en agua se basa en la rápida oxidación del $Mn(OH)_2$ sólido a $Mn(OH)_3$ en un medio alcalino. Cuando se acidifica, el Mn(III) rápidamente desprende yodo a partir del yoduro. Una muestra de agua de 150 mL en un recipiente tapado se trató con 1.00 mL de una solución concentrada de NaI y NaOH y 1.00 mL de una solución de manganeso(II). La oxidación del $Mn(OH)_2$ se completó en aproximadamente 1 min. Los precipitados se disolvieron añadiendo 2.00 mL de H_2SO_4 concentrado, liberándose una cantidad de yodo equivalente al $Mn(OH)_3$ (y por lo tanto al O_2 disuelto). Una alícuota de 25.0 mL (de los 254 mL) se valoró con 13.67 mL de tiosulfato 0.00942 M. Calcule la masa en miligramos de O_2 por mililitro de muestra. (Suponga que los reactivos concentrados están libres de O_2 y tenga en cuenta las diluciones de la muestra.)

20.54. Utilice una hoja de cálculo para determinar y representar las curvas de las siguientes valoraciones. Calcule los potenciales después de la adición del valorante correspondiente a 10%, 20%, 30% 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 99%, 99.9%, 100%, 101%, 105%, 110% y 120% del volumen en el punto de equivalencia.

(a) 25.00 mL de $SnCl_2$ 0.025 M con $FeCl_3$ 0.050 M.

(b) 25.00 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.08467 M con I_2 0.10235 M.

(c) 0.1250 g de patrón primario de $Na_2C_2O_4$ puro con $KMnO_4$ 0.01035 M.

(d) 20.00 mL de Fe^{2+} 0.1034 M con $K_2Cr_2O_7$ 0.01500 M.

(e) 35.00 mL de IO_3^- 0.0578 M con $Na_2S_2O_3$ 0.05362 M.

20.55. Problema desafío. Verdini y Lagier[9] desarrollaron un procedimiento de valoración/titulación yodométrica para determinar el ácido ascórbico en frutas y verduras. Compararon los resultados de sus experimentos con resultados similares utilizando el método HPLC (véase el Capítulo 32). Los resultados de su comparación aparecen en la siguiente tabla.

Comparación de método*

Muestra	HPLC, mg/100 g	Voltametría, mg/100 g
1	138.6	140.0
2	126.6	120.6
3	138.3	140.9
4	126.2	123.7

*El contenido de ácido ascórbico se determinó en muestras de fruta, kiwi, por medio del HPLC con detección UV y valoración voltamétrica.

(a) Halle la media y la desviación estándar de cada conjunto de datos.

(b) Determine si hay una diferencia en las varianzas de los dos conjuntos de datos para el nivel del 95%.

(c) Determine si la diferencia en las medias es significativa para el nivel 95%.

Estos investigadores también llevaron a cabo un estudio de recuperación en el que determinaron ácido ascórbico en muestras, agregando ácido ascórbico adicional y redeterminando la masa del analito. Sus resultados aparecen en la siguiente tabla.

Estudio de recuperación

Muestra	1	2	3	4
	Fruta kiwi			
Cantidades				
Inicial, mg	9.32	7.29	7.66	7.00
Añadido, mg	6.88	7.78	8.56	6.68
Encontrado, mg	15.66	14.77	15.84	13.79
	Espinaca			
Inicial, mg	6.45	7.72	5.58	5.21
Añadido, mg	4.07	4.32	4.28	4.40
Encontrado, mg	10.20	11.96	9.54	9.36

(d) Calcule la recuperación en porcentaje para el ácido ascórbico total en cada muestra.

(e) Averigüe la media en la desviación estándar del porcentaje de recuperación, primero para el kiwi y luego para la espinaca.

(f) Determine si las varianzas del porcentaje de recuperación entre la fruta kiwi y la espinaca son diferentes para un nivel de confianza del 95%.

(g) Determine si la diferencia en el porcentaje de recuperación de ácido ascórbico es significativa para el nivel de confianza del 95%.

(h) Comente cómo aplicaría el método yodométrico para la determinación de ácido ascórbico en distintas muestras de frutas y verduras. En particular, comente cómo aplicaría los resultados de su análisis de datos a los análisis de nuevas muestras.

[9] R. A. Verdini, y C. M. Lagier, *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, *48*, 2812.

(i) Existen referencias a diversos estudios sobre la determinación de ácido ascórbico utilizando distintas técnicas analíticas. Si los artículos están disponibles en su biblioteca, examínelos y describa brevemente los métodos utilizados en cada caso.

(j) Comente cómo cada uno de los métodos en (i) se puede utilizar y en qué circunstancias se deberían elegir en lugar de la yodometría. Para cada método, incluyendo la yodometría, compare factores tales como velocidad, conveniencia, costo del análisis y calidad de los datos resultantes.

Referencias

A. Campiglio, *Analyst*, **1993**, *118*, 545.
L. Cassella, M. Gulloti, A. Marchesini y M. Petrarulo, *J. Food Sci.*, **1989**, *54*, 374.
Z. Gao, A. Ivaska, T. Zha, G. Wang, P. Li y Z. Zhao, *Talanta*, **1993**, *40*, 399.
O. W. Lau, K. K. Shiu y S. T. Chang, *J. Sci. Food Agric.*, **1985**, *36*, 733.
A. Marchesini, F. Montuori, D. Muffato y F. Maestri, *J. Food Sci.*, **1974**, *39*, 568.
T. Moeslinger, M. Brunner, I. Volf y P. G. Spieckermann, *Gen. Clin. Chem.*, **1995**, *41*, 1177.
L. A. Pachla y P. T. Kissinger, *Anal. Chem.*, **1976**, *48*, 364.

CAPÍTULO 21

Potenciometría

El barco de investigación Meteor de la fotografía adjunta es propiedad del gobierno alemán a través del Ministerio de Investigación y Tecnología y está dirigido por la Fundación de Investigación Alemana. Este barco es empleado con frecuencia por un grupo de oceanógrafos y químicos para la recopilación de datos con el fin de entender mejor la composición química cambiante de la atmósfera y de los océanos. Por ejemplo, entre diciembre de 1992 y enero de 1993, el Meteor emprendió un viaje en el que zarpó de Río de Janeiro con rumbo a Ciudad del Cabo, Sudáfrica, para monitorizar dióxido de carbono y otras concentraciones oceánicas de importancia, como la alcalinidad total del agua salada. A bordo de la embarcación, los científicos realizaron medidas de la alcalinidad total por valoración potenciométrica, que es el tema de este capítulo.



*Los **métodos potenciométricos** de análisis se basan en la medida del potencial de celdas electroquímicas sin paso de corriente apreciable. Durante casi un siglo, la potenciometría se ha usado en la identificación de puntos finales de valoraciones. En los métodos más recientes, las concentraciones iónicas se miden directamente a partir del potencial de electrodos de membrana selectivos de iones. Estos electrodos están relativamente libres de interferencias y constituyen una forma rápida, apropiada y no destructiva de determinación cuantitativa de numerosos aniones y cationes de importancia*[1].

Los analistas realizan quizá más medidas potenciométricas que de ningún otro tipo de medida instrumental química. El número de medidas potenciométricas que se realizan en un día es asombroso. Los fabricantes miden el pH de muchos bienes de consumo; los laboratorios clínicos determinan los gases sanguíneos como indicadores significativos de enfermedades; los efluentes municipales e industriales se vigilan continuamente para determinar el pH y las concentraciones de contaminantes, y los oceanógrafos miden el dióxido de carbono y otras variables afines en el agua de los océanos. Las medidas potenciométricas también se emplean en estudios fundamentales para determinar constantes de equilibrio termodinámicas como K_a, K_b *y* K_{ps}. *Estos ejemplos son sólo unos pocos de las miles de aplicaciones que tienen las medidas potenciométricas.*

El equipo empleado en potenciometría, sencillo y barato, comprende un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo de medida de potenciales. Los principios de operación y diseño de cada uno de estos componentes se describen en las secciones iniciales del capítulo. Después de ello, se estudian las aplicaciones analíticas de las medidas potenciométricas.

---

[1] R. S. Hutchins y L. G. Bachas, en *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. A. Settle (ed.), Capítulo 38, pp. 727-748. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997.

21A PRINCIPIOS GENERALES

En el Recuadro 18.3, se mostró que los valores absolutos de potencial para semiceldas individuales no se pueden cuantificar en el laboratorio. En otras palabras, sólo es posible la medida experimental de potenciales de celda relativos. La Figura 21.1 muestra una celda típica para el análisis potenciométrico. Se puede representar como

$$\underbrace{\text{electrodo de referencia}}_{E_{ref}} \,|\, \underbrace{\text{puente salino}}_{E_j} \,|\, \text{disolución de analito} \,|\, \underbrace{\text{electrodo indicador}}_{E_{ind}}$$

El **electrodo de referencia** en este diagrama es una semicelda cuyo potencial de electrodo E_{ref} se conoce con exactitud y es independiente de la concentración del analito u otros iones en la disolución de estudio. Aunque puede tratarse de un electrodo normal de hidrógeno, éste se usa pocas veces, ya que su empleo y mantenimiento es algo problemático. Por convenio, el electrodo de referencia siempre se considera como el de la izquierda en las medidas potenciométricas. El **electrodo indicador**, que se sumerge en la disolución del analito, adquiere un potencial E_{ind} que depende de la actividad del propio analito. Muchos electrodos indicadores que se emplean en potenciometría son selectivos en su respuesta. El tercer componente de la celda potenciométrica es un puente salino, el cual impide que los componentes de la disolución de analito se mezclen con los del electrodo de referencia. Como se señala en el Capítulo 18, en la superficie de contacto de cada extremo del puente salino se desarrolla un potencial de unión líquida. Estos dos potenciales tienden a anularse mutuamente si las movilidades del catión y anión en la disolución del puente salino son aproximadamente iguales. El cloruro potásico es un electrolito para el puente salino casi ideal, ya que la movilidad de los iones K^+ y Cl^- es prácticamente idéntica. Por tanto, el potencial neto a través del puente salino E_j se reduce a unos pocos milivoltios. En muchos métodos electroanalíticos, el potencial de unión es suficientemente pequeño para no tenerse en cuenta. Sin embargo, en los métodos potenciométricos que se estudian en este capítulo, el potencial de unión y su incertidumbre pueden ser factores que limiten la exactitud y precisión de la medida.

Un **electrodo de referencia** es una semicelda con un potencial de electrodo conocido, que permanece constante a temperatura constante y es independiente de la composición de la disolución del analito.

▶ Los electrodos de referencia *siempre* se consideran como el electrodo de la izquierda en este libro.

Un **electrodo indicador** tiene un potencial que varía de manera conocida con la concentración del analito.

▶ El electrodo de hidrógeno se usa poco como electrodo de referencia en las medidas potenciométricas cotidianas, ya que su empleo y mantenimiento resultan complicados, además de ser inflamable.

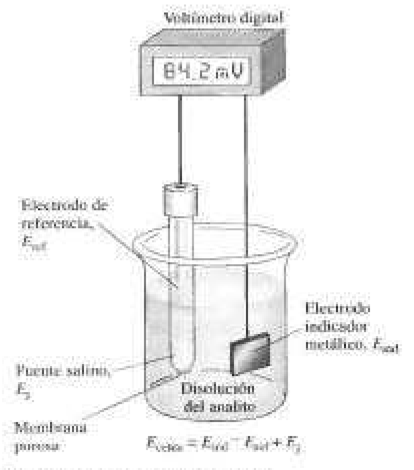


Figura 21.1. Celda para medidas potenciométricas.

El potencial de la celda que se acaba de describir viene dado por la ecuación:

$$E_{celda} = E_{ind} - E_{ref} + E_j \qquad (21.1)$$

El primer término de la ecuación, E_{ind}, contiene la información que se busca: la concentración del analito. Así pues, para la determinación potenciométrica de un analito debe medirse el potencial de celda, corregirlo respecto de los potenciales de referencia y de unión, y calcular la concentración del analito a partir del potencial del electrodo indicador. En un sentido estricto, el potencial de una celda galvánica se relaciona con la actividad del analito. La calibración apropiada del sistema de electrodos es la única forma de determinar la concentración del analito con disoluciones de concentración conocida.

En las secciones siguientes se analiza la naturaleza y origen de los tres potenciales que aparecen en el miembro derecho de la Ecuación 21.1.

21B ELECTRODOS DE REFERENCIA

El electrodo de referencia ideal tiene un potencial que se conoce con exactitud y es constante y totalmente insensible a la composición de la disolución del analito. Además, este electrodo debe ser resistente, fácil de montar y mantener un potencial constante al paso de pequeñas corrientes.

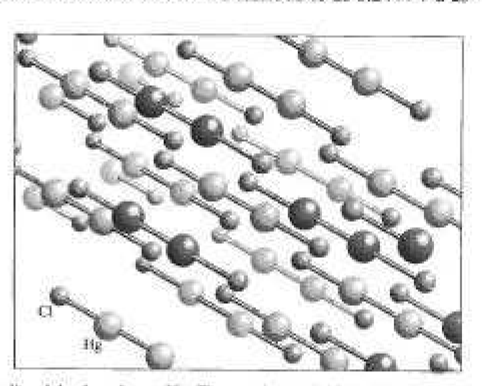
21B.1. Electrodos de referencia de calomelanos

Un electrodo de referencia de calomelanos puede representarse esquemáticamente de la siguiente forma:

$$Hg|Hg_2Cl_2(\text{sat.}), KCl(x\ M)||$$

donde x es la concentración molar del cloruro de potasio en la disolución. Las concentraciones de KCl empleadas habitualmente en los electrodos de referencia de calomelanos son 0.1 M, 1 M y saturada (casi 4.6 M). El electrodo de calomelanos saturado (ECS) es el más empleado dada su fácil preparación. Tiene como principal desventaja ser algo más dependiente de la temperatura que los electrodos de 0.1 M y 1 M. Esto resulta importante sólo en aquellas circunstancias en las que ocurran cambios de temperatura considerables durante una medida, lo cual no es habitual. El potencial del electrodo de calomelanos saturado es de 0.2444 V a 25 °C.

◀ El adjetivo «saturado» en el caso de un electrodo de calomelanos se refiere a la concentración de KCl, no a la del calomelanos. Todos los electrodos de calomelanos están saturados con Hg_2Cl_2 (calomelanos).



Estructura cristalina del calomelanos, Hg_2Cl_2, que tiene solubilidad limitada en agua ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-18}$ a 25 °C). Advierta los enlaces Hg-Hg en su estructura. Se tienen pruebas considerables de que ocurren enlaces similares en disolución acuosa, de modo que el mercurio(I) se representa como Hg_2^{2+}.

TABLA 21.1
Potenciales de electrodo de electrodos de referencia en función de la composición y temperatura

	Potencial frente a ENH (V)				
Temperatura, °C	Calomelanos 0.1 M*	Calomelanos 3.5 M†	Calomelanos saturado*	Ag/AgCl 3.5 M†	Ag/AgCl saturado†
12	0.3362		0.2528		
15	0.3362	0.254	0.2511	0.212	0.209
20	0.3359	0.252	0.2479	0.208	0.204
25	0.3356	0.250	0.2444	0.205	0.199
30	0.3351	0.248	0.2411	0.201	0.194
35	0.3344	0.246	0.2376	0.197	0.189

* Tomado de R. G. Bates, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2.ª ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving (eds.), p. 192. Nueva York: Wiley, 1978.
† Tomado de D. T. Sawyer, A. Sobkowiak y J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, 2.ª ed., p. 192. Nueva York: Wiley, 1995.



Figura 21.2. Diagrama de un electrodo de calomelanos saturado comercial típico.

La reacción del electrodo en las semiceldas de calomelanos es

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-(ac)$$

En la Tabla 21.1 se enumeran la composición y el potencial de electrodo de los tres electrodos de calomelanos más usados. Observe que los electrodos difieren sólo en su concentración de cloruro de potasio, mientras que todos ellos están saturados con calomelanos (Hg_2Cl_2). La Figura 21.2 es una ilustración de un ejemplo comercial característico de un electrodo de calomelanos saturado. Consiste en un tubo de 5-15 cm de longitud y 0.5-1 cm de diámetro. El tubo interno contienen una pasta de mercurio/cloruro de mercurio(I) en cloruro de potasio saturado que se conecta con la disolución saturada de cloruro de potasio del tubo externo a través de un pequeño orificio. En la pasta se introduce un electrodo de metal inerte. El contacto con la disolución de analito se produce a través de un tapón poroso, una fibra porosa o una pieza de Vycor («vidrio sediento») poroso, sellada en el extremo del tubo externo.

La Figura 21.3 muestra un electrodo de calomelanos saturado que puede crearse fácilmente con materiales disponibles en muchos laboratorios. El puente salino (Sección 18B.2) posibilita el contacto eléctrico con la disolución del analito.

▶ Un puente salino se construye fácilmente al llenar un tubo en U con un gel conductor, que se prepara calentando unos 5 g de agar en 100 ml de una disolución acuosa que contiene unos 35 g de cloruro de potasio. Al enfriarse, la disolución se asienta en forma de un gel que es un buen conductor, si bien impide que se mezclen las dos disoluciones en los extremos del tubo. Si alguno de los iones del KCl interfiriese en el proceso de medida, puede usarse nitrato de amonio como electrolito en el puente salino.

▶ **El agar**, disponible en forma de escamas translúcidas, es un heteropolisacárido que se extrae de un alga marina. Las disoluciones de agar en agua caliente se asientan en un gel al enfriarse.

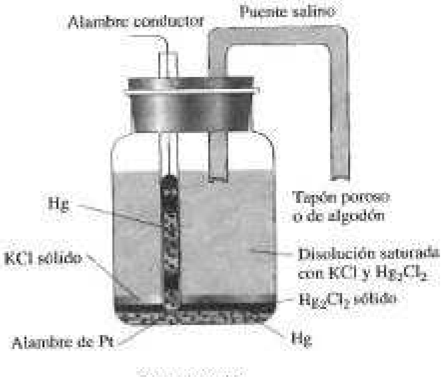


Figura 21.3. Electrodo de calomelanos saturado hecho con materiales disponibles en cualquier laboratorio.



Figura 21.4. Diagrama de un electrodo de plata/cloruro de plata que muestra las partes del electrodo que producen el potencial del electrodo de referencia E_{ref} y el potencial de unión E_j.

21B.2. Electrodos de referencia de plata/cloruro de plata

Un sistema análogo al del electrodo de calomelanos saturado emplea un electrodo de plata sumergido en una disolución saturada en cloruro de potasio y cloruro de plata:

$$Ag|AgCl(sat.), KCl(sat.)||$$

La semirreacción es

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$$

El potencial de este electrodo es de 0.199 V a 25 °C.

Están disponibles comercialmente electrodos de plata/cloruro de plata de diversos tamaños y formas. Uno sencillo y fácil de construir se ilustra en la Figura 21.4. Las características del potencial de los electrodos de referencia de plata/cloruro de plata se enumeran en la Tabla 21.11.

◄ A 25 °C, el potencial del electrodo de calomelanos saturado frente al electrodo normal de hidrógeno es de 0.244 V; en el caso del electrodo de plata/cloruro de plata saturado, es de 0.199 V.

21C POTENCIALES DE UNIÓN LÍQUIDA

Un potencial de unión líquida se desarrolla a través de la interfase entre dos disoluciones electrolíticas con diferentes composiciones. La Figura 21.5 muestra una unión líquida muy sencilla, consistente en una disolución de ácido clorhídrico 1 M en contacto con una disolución 0.01 M del mismo ácido. Una barrera porosa inerte, como una placa de vidrio poroso, impide que se mezclen las disoluciones. Tanto los iones hidrógeno como los iones cloruro tienden a difundirse a través de la interfase, de la disolución más concentrada a la más diluida. La fuerza impulsora de cada ion es proporcional a la diferencia de actividad entre las disoluciones. En el ejemplo, los iones hidrógeno tienen mayor movilidad que los iones cloruro. Así pues, los primeros difunden más rápidamente que los segundos y, como se ilustra en la figura, se produce una separación de cargas. El lado más diluido de la interfase adquiere carga positiva como consecuencia de la difusión más acelerada de los iones hidrógeno. Por lo tanto, el lado concentrado

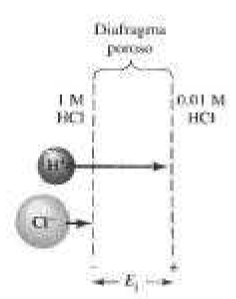


Figura 21.5. Esquema de una unión líquida en el que se muestra la fuente del potencial de unión E_j. La longitud de las flechas corresponde a la movilidad relativa de los iones.

► El potencial de unión neto a través de un puente salino característico es de unos pocos milivoltios.

adquiere carga negativa, resultante del exceso de iones cloruro, cuyo movimiento es más lento. La carga desarrollada tiende a contrarrestar las diferencias en la velocidad de difusión de los dos iones, de modo que se alcanza con rapidez una condición de estado estable. La diferencia de potencial resultante de esta separación de cargas es el potencial de unión y puede ser de varias centésimas de voltio.

La magnitud del potencial de unión líquida puede minimizarse colocando un puente salino entre las dos disoluciones. Dicho puente tiene una efectividad máxima si la movilidad de los iones negativos y positivos es prácticamente igual, y su concentración es alta. Una disolución saturada de cloruro de potasio es buena en ambos aspectos. El potencial de unión neto a través del puente salino es habitualmente de unos pocos milivoltios.

► Las determinaciones potenciométricas dan como resultados las actividades de los analitos, a diferencia de muchos métodos analíticos en los cuales se obtienen las concentraciones de los analitos. Recuerde que la actividad de una especie a_X se relaciona con la concentración molar de X según la Ecuación 10.2:

$$a_X = \gamma_X[X]$$

donde γ_X es el coeficiente de actividad de X, parámetro que varía con la fuerza iónica de la disolución. Los datos potenciométricos dependen de las actividades, por lo que en este capítulo no se aplica, en muchos casos, la aproximación de que $a_X \approx [X]$.

21D ELECTRODOS INDICADORES

Un electrodo indicador ideal responde de manera rápida y reproducible a los cambios de concentración de un ion analito (o un grupo de iones analitos). Aunque no hay un electrodo indicador que sea absolutamente específico en su respuesta, hoy en día se dispone de algunos de ellos que son marcadamente selectivos. Los electrodos indicadores son de tres tipos: metálicos, de membrana y los transistores de efecto de campo sensible a iones.

21D.1. Electrodos indicadores metálicos

Los electrodos indicadores metálicos se dividen en **electrodos de primera especie, electrodos de segunda especie** y **electrodos redox inertes**.

Electrodos de primera especie

Un electrodo de primera especie es un electrodo metálico puro que está en equilibrio directo con su catión en la disolución. Sólo implica una reacción. Por ejemplo, el equilibrio entre un metal X y su catión X^{n+} es

$$X^{n+}(ac) + ne^- \rightleftharpoons X(s)$$

para el cual,

$$E_{ind} = E^0_{X^{n+}/X} - \frac{0.0592}{n}\log\frac{1}{a_{X^{n+}}} = E^0_{X^{n+}/X} + \frac{0.0592}{n}\log a_{X^{n+}} \qquad (21.2)$$

donde E_{ind} es el potencial del electrodo metálico y $a_{X^{n+}}$ es la actividad del ion (o, en una disolución diluida, aproximadamente su concentración molar $[X^{n+}]$).

Frecuentemente, el potencial del electrodo indicador se expresa en términos de la función p del catión ($pX = -\log a_{X^{n+}}$). Así pues, al sustituir esta definición de pX en la Ecuación 21.2 resulta

$$E_{ind} = E^0_{X^{n+}/X} + \frac{0.0592}{n}\log a_{X^{n+}} = E^0_{X^{n+}/X} - \frac{0.0592}{n}\,pX \qquad (21.3)$$

Esta función está representada en la Figura 21.6.

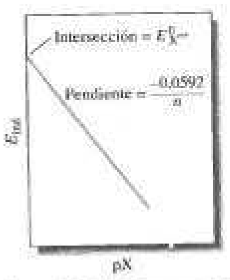


Figura 21.6. Representación gráfica de la Ecuación 21.3 para un electrodo de primera especie.

Los sistemas de electrodos de primera especie no se usan mucho en las medidas potenciométricas por varias razones. En primer lugar, los electrodos indicadores metálicos no son muy selectivos y responden no sólo a sus propios cationes, sino también a otros cationes cuya reducción sea más fácil. Por ejemplo, un electrodo de cobre no puede usarse para la determinación de iones cobre(II) en presencia de iones plata(I) porque el po-

tencial del electrodo también depende de la concentración de Ag^+. Además, muchos electrodos metálicos, como los de zinc y cadmio, sólo pueden emplearse en disoluciones neutras o básicas, ya que se disuelven en presencia de ácidos. En tercer lugar, otros metales se oxidan tan fácilmente que sólo pueden usarse si las disoluciones de los analitos se desgasifican para eliminar el oxígeno. Por último, ciertos metales más duros, como el hierro, cromo, cobalto y níquel, no proporcionan potenciales reproducibles. Con estos electrodos, además, las pendientes obtenidas en las gráficas de pX frente la actividad difieren de manera significativa e irregular de lo teórico ($-0.0592/n$). Por esas razones, los únicos sistemas de electrodos de primera especie que se han aplicado en potenciometría son los de Ag/Ag^+ y Hg/Hg^{2+} en disoluciones neutras, y de Cu/Cu^{2+}, Zn/Zn^{2+}, Cd/Cd^{2+}, Bi/Bi^{3+}, Tl/Tl^+ y Pb/Pb^{2+} en disoluciones desgasificadas.

Electrodos de segunda especie

Los metales no sirven únicamente como electrodos indicadores de sus propios cationes, sino que también responden a las actividades de aniones que forman precipitados poco solubles o complejos estables con esos cationes. A modo de ejemplo, el potencial de un electrodo de plata se relaciona de modo reproducible con la actividad de los iones cloruro en una disolución saturada con cloruro de plata. Aquí, la reacción del electrodo puede escribirse de la siguiente forma:

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(ac) \qquad E^0_{AgCl/Ag} = 0.222 \text{ V}$$

La expresión de Nernst para este proceso a 25 °C es

$$E_{ind} = E^0_{AgCl/Ag} - 0.0592 \log a_{Cl^-} = E^0_{AgCl/Ag} + 0.0592 \text{ pCl} \qquad (21.4)$$

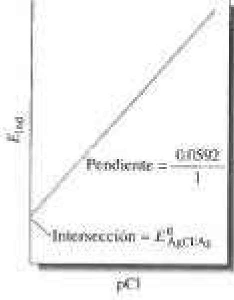


Figura 21.7. Representación gráfica de la Ecuación 21.4 para un electrodo de segunda especie en relación con Cl^-.

La Ecuación 21.4 muestra que el potencial de un electrodo de plata es proporcional a pCl, el logaritmo negativo de la actividad de los iones cloruro. Así pues, en una disolución saturada con cloruro de plata, un electrodo de plata puede servir como electrodo indicador de segunda especie para los iones cloruro. Advierta que el signo del término logarítmico de un electrodo de este tipo es opuesto al de un electrodo de primera especie (Ecuación 21.3). En la Figura 21.7 se muestra una gráfica del potencial del electrodo de plata frente a pCl.

El mercurio es útil como electrodo indicador de segunda especie para el anión Y^{4-} del EDTA. Por ejemplo, cuando se agrega una pequeña cantidad de HgY^{2-} a una disolución que contiene Y^{4-}, la semirreacción en el electrodo de mercurio es

$$HgY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + Y^{4-} \qquad E^0 = 0.21 \text{ V}$$

para la cual

$$E_{ind} = 0.21 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{a_{Y^{4-}}}{a_{HgY^{2-}}}$$

La constante de formación de HgY^{2-} es muy alta (6.3×10^{21}), de modo que la concentración del complejo se mantiene esencialmente constante en un amplio intervalo de concentraciones de Y^{4-}. Por tanto, la ecuación de Nernst para el proceso puede escribirse como

$$E = K - \frac{0.0592}{2} \log a_{Y^{4-}} = K + \frac{0.0592}{2} \text{ pY} \qquad (21.5)$$

donde

$$K = 0.21 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{a_{HgY^{2-}}}$$

El electrodo de mercurio es, por tanto, un valioso electrodo de segunda especie para las valoraciones con EDTA, como se analiza en la Sección 21G.2.

Electrodos metálicos inertes para sistemas redox

Como se señala en el Capítulo 18, existen varios conductores inertes que responden a los sistemas redox. Se pueden emplear materiales como el platino, oro, paladio y carbono para monitorizar sistemas redox. Por ejemplo, el potencial de un electrodo de platino sumergido en una disolución que contiene cerio(III) y cerio(IV) es

$$E_{ind} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0.0592 \log \frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}}$$

Un electrodo de platino es un electrodo indicador apropiado en la valoración de disoluciones patrón de cerio(IV).

21D.2. Electrodos de membrana[2]

Durante muchos años, el método más apropiado para determinar el pH ha sido la medida del potencial que se genera a través de una fina membrana de vidrio, la cual separa dos disoluciones con concentraciones distintas de iones hidrógeno. En la Figura 21.8 se muestra un diagrama del primer **electrodo de vidrio** usado para este fin. En 1906, se dio a conocer por primera vez el fenómeno en el cual se basa la medida y que numerosos investigadores han estudiado posteriormente de manera extensa. Como resultado de ello, se conocen razonablemente bien la sensibilidad y selectividad de las membranas de vidrio respecto de los iones hidrógeno. Además, ese conocimiento ha llevado al desarrollo de otros tipos de membranas que responden de forma selectiva a muchos otros iones.

A veces se denomina electrodos de **p-ion** a los de membrana, ya que los datos obtenidos de ellos se presentan habitualmente como funciones de p, entre ellas el pH, pCa o pNO_3. En esta sección se consideran varios tipos de membranas p-ion.

Es importante resaltar al comienzo de este análisis que los electrodos de membrana difieren fundamentalmente de los metálicos en su diseño y principio. Esas diferencias se ilustran a continuación con el ejemplo del electrodo de vidrio para la medida del pH.

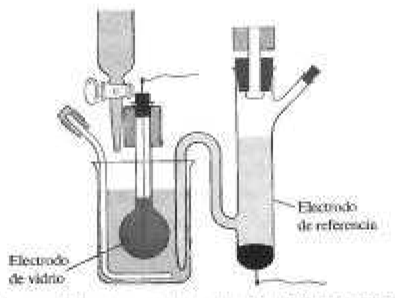


Figura 21.8. Diagrama del primer electrodo de vidrio. (Tomado de Huber y Klemensiewicz, *Z. Phys. Chem.*, **1909**, *65*, 385)

[2] Algunas fuentes recomendadas de información adicional sobre el tema son A. Evans, *Potentiometry and Ion-Selective Electrodes*. Nueva York: Wiley, 1987; J. Koryta, *Ions, Electrodes, and Membranes*, 2.ª ed. Nueva York: Wiley, 1991; R. S. Hutchins y L. G. Bachas, en *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. A. Settle (ed.). Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997.

21D.3. El electrodo de vidrio para medir el pH

En la Figura 21.9a se muestra un ejemplo característico de *celda* para la medida del pH. La celda consiste en un electrodo indicador de vidrio y otro de referencia de calomelanos saturado, sumergidos en la disolución de pH desconocido. El electrodo indicador se compone de una membrana de vidrio delgada, sensible al pH, que se sella en el extremo de un tubo de vidrio o plástico de pared gruesa. El tubo contiene un pequeño volumen de ácido clorhídrico diluido, saturado con cloruro de plata. (En algunos electrodos, la disolución interna es un tampón que contiene iones cloruro.) Un alambre de plata en esta disolución forma un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata, conectado a una de las terminales de un potenciómetro. El electrodo de calomelanos está conectado con la otra terminal.

La Figura 21.9a y la representación de esta celda en la Figura 21.10 muestran que el sistema del electrodo de vidrio incluye dos electrodos de referencia: el electrodo externo de calomelanos y el electrodo interno de plata/cloruro de plata. Si bien el segundo es parte del electrodo de vidrio, no es el elemento sensible al pH. Es en su lugar *el bulbo de la delgada membrana de vidrio en el extremo del electrodo lo que responde al pH*. En un principio, parecería inusual que un aislante como el vidrio (véase la nota al margen) se use para detectar iones; pero debe tenerse en cuenta que siempre que exista un desequilibrio de cargas a través de un material, habrá una diferencia de potencial eléctrico a través del material. En el caso del electrodo de vidrio, la concentración de protones es constante en el interior de la membrana, mientras que en el exterior depende de la concentración o actividad de los protones en la disolución del analito. Esta diferencia de concentraciones produce la diferencia de potencial que se mide con el medidor de pH. Advierta que los electrodos de referencia interno y externo son simplemente el medio para hacer contacto eléctrico con los dos lados de la membrana de vidrio y que sus po-

◀ La membrana de un electrodo de vidrio típico (con grosor de 0.03-0.1 mm) tiene una resistencia eléctrica de 50-500 MΩ.

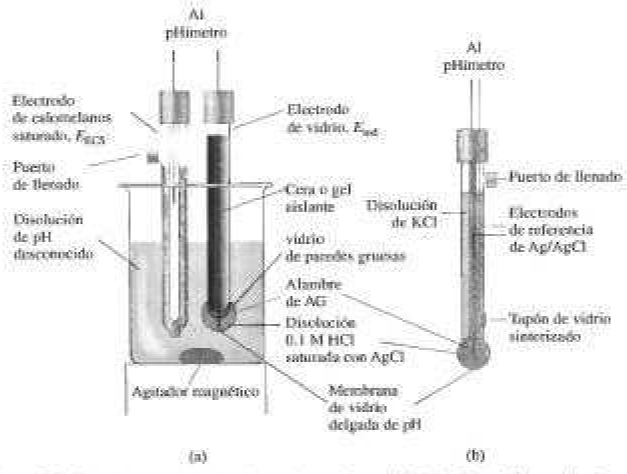


Figura 21.9. Sistema típico de electrodos para la medida del pH. (a) Electrodos de vidrio (indicador) y de calomelanos saturado (de referencia) sumergidos en una disolución de pH desconocido. (b) Sonda combinada, consistente en un electrodo indicador de vidrio y uno de referencia de plata/cloruro de plata. Un segundo electrodo de Ag/AgCl sirve como referencia interna del electrodo de vidrio. Todos los electrodos están dispuestos de manera concéntrica, con el de referencia interno en el centro y el de referencia externo por fuera. El electrodo de referencia está en contacto con la disolución del analito a través del tapón de vidrio sinterizado u otro medio poroso apropiado. Las sondas combinadas son la configuración más usada de electrodos de vidrio y referencia para medir el pH.

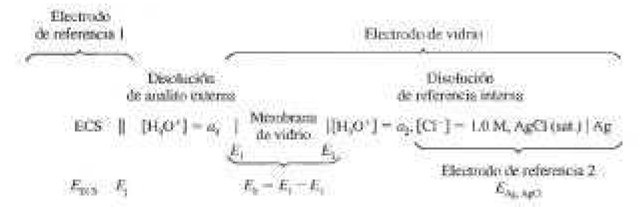


Figura 21.10. Diagrama de una celda de vidrio/calomelanos para la medida del pH. E_{ECS} es el potencial del electrodo de referencia; E_j, el potencial de unión; a_1, la actividad de iones hidronio en la disolución del analito; E_1 y E_2, los potenciales a cada lado de la membrana de vidrio; E_b, el potencial límite, y a_2, la actividad de iones hidronio en la disolución de referencia interna.

tenciales permanecen esencialmente constantes, salvo por el potencial de unión, que depende en pequeña medida de la composición de la disolución del analito. Los potenciales de los dos electrodos de referencia dependen de las características electroquímicas de sus correspondientes pares redox; pero el potencial a través de la membrana de vidrio depende de las características fisicoquímicas del vidrio y de su respuesta a las concentraciones iónicas a ambos lados de la membrana. Para entender cómo funciona el electrodo de vidrio, es necesario analizar el mecanismo de generación del diferencial de carga a través de la membrana que produce el potencial de membrana. En las secciones siguientes se investigan ese mecanismo y las características importantes de estas membranas.

En la Figura 21.9b se observa la configuración más usada para la medida del pH con un electrodo de vidrio. En este caso, el electrodo de vidrio y su electrodo de referencia interno de Ag/AgCl se colocan en el centro de una sonda cilíndrica. Alrededor del electrodo de vidrio se encuentra el electrodo de referencia externo, que es habitualmente de Ag/AgCl. La presencia del electrodo de referencia externo no es tan evidente como en el sistema doble de la Figura 21.9a, si bien la variante sencilla es mucho más cómoda y puede tener un tamaño mucho menor que el sistema doble. La membrana de vidrio sensible al pH se conecta en el extremo de la sonda. Ésta se fabrica en tamaños y formas muy distintos (5 cm a 5 mm) para una amplia gama de aplicaciones industriales y de laboratorio.

Composición y estructura de las membranas de vidrio

Se han investigado ampliamente los efectos de la composición del vidrio en la sensibilidad de las membranas a los protones y otros cationes, y actualmente se utilizan diferentes fórmulas para la fabricación de los electrodos. El vidrio Corning 015, muy utilizado en las membranas, se compone aproximadamente de un 22% de Na_2O, un 6% de CaO y un 72% de SiO_2. Es una membrana con una excelente especificidad para los iones hidrógeno hasta un pH cercano a 9. Sin embargo, a valores más altos de pH, el vidrio presenta cierta sensibilidad al sodio y a otros cationes monovalentes. En la actualidad se usan otras formulaciones de vidrio en las que los iones sodio y calcio se sustituyen en distintos grados por iones bario y litio. Estas membranas poseen una selectividad y durabilidad superiores.

Como se muestra en la Figura 21.11, un vidrio de silicato utilizado en las membranas consiste en una red tridimensional infinita de grupos, en los cuales cada átomo de silicio se enlaza con cuatro de oxígeno, mientras que cada oxígeno es compartido por dos de silicio. En los espacios vacíos (intersticios) del interior de esta estructura, existen suficientes cationes para equilibrar la carga negativa de los grupos silicato. Los cationes monovalentes, como el sodio y el litio, tienen movilidad en la red y de ellos depende la conducción eléctrica a través de la membrana.

Se dice que los vidrios que absorben agua son **higroscópicos**.

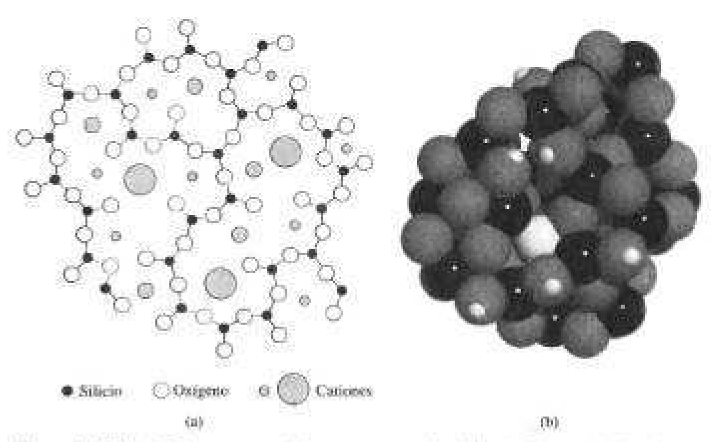


Figura 21.11. (a) Corte transversal de una estructura de vidrio de silicato. Además de los tres enlaces Si|O mostrados, cada átomo de silicio se une con uno más de oxígeno por arriba o abajo del plano del papel. (Adaptado con autorización de G. A. Perley, *Anal. Chem.*, **1949**, *21*, 395. Copyright 1949 American Chemical Society.) (b) Modelo de la estructura tridimensional de la sílice amorfa con un ion Na^+ (círculos sombreados en gris claro, grandes) y varios iones H^+ (círculos sombreados en gris claro, pequeños) incorporados. Observe que cada ion Na^+ está rodeado por átomos de oxígeno y que cada protón de la red amorfa se enlaza con un átomo de oxígeno. Las cavidades de la estructura, el pequeño tamaño y la gran movilidad de los protones garantiza que éstos puedan migrar profundamente en la superficie de la sílice. Además, otros cationes y moléculas de agua pueden quedar incluidos en los intersticios de la estructura.

Las dos superficies de una membrana de vidrio deben hidratarse para que funcionen como electrodo de pH. Los vidrios no higroscópicos carecen de respuesta al pH. Incluso los higroscópicos pierden su sensibilidad por deshidratación al guardarse en un desecador. Sin embargo, el efecto es reversible y la respuesta de un electrodo de vidrio se puede recuperar al sumergirlo en agua.

La hidratación de una membrana de vidrio sensible al pH entraña una reacción de intercambio de iones entre los cationes monovalentes de los intersticios de la red de vidrio y los protones de la disolución. El proceso abarca exclusivamente cationes monovalentes, ya que los bivalentes y trivalentes están demasiado fuertemente retenidos en la estructura de silicato como para su intercambio con iones de la disolución. Así pues, la reacción de intercambio de iones puede escribirse como

$$\underset{\text{disolución}}{H^+} + \underset{\text{vidrio}}{Na^+Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{disolución}}{Na^+} + \underset{\text{vidrio}}{H^+Gl^-} \tag{21.6}$$

En esta ecuación, los sitios de carga negativa Gl^- son los átomos de oxígeno enlazados sólo con un átomo de silicio. La constante de equilibrio del proceso es tan alta que las superficies de las membranas de vidrio hidratadas casi siempre consisten únicamente en ácido silícico (H^+Gl^-). Una excepción a esta situación se da en medios muy alcalinos, donde la concentración de iones hidrógeno es muy baja, y la de iones sodio es alta; en este caso, los iones sodio ocupan una fracción significativa de los sitios.

Potenciales de membrana

La parte inferior de la Figura 21.10 muestra cuatro potenciales que se desarrollan en una celda cuando se determina el pH con un electrodo de vidrio. Dos de ellos, $E_{Ag,AgCl}$ y E_{ECS}, son los potenciales de los electrodos de referencia, que son constantes. El tercer potencial es el de unión E_j, a través del puente salino que separa al electrodo de ca-

ionelanos de la disolución del analito. El cuarto potencial de la Figura 21.10, y el más importante, es el **potencial límite**, E_b, *que varía con el pH de la disolución de analito*. Los dos electrodos de referencia simplemente proporcionan el contacto eléctrico con las disoluciones, de modo que los cambios del potencial límite puedan medirse.

Potencial límite

La Figura 21.10 muestra que el potencial límite se determina con los potenciales E_1 y E_2 que se generan en las dos *superficies* de la membrana de vidrio. La fuente de estos potenciales es la carga que se acumula por efecto de las reacciones siguientes:

$$\underset{\text{vidrio}_1}{H^+Gl^-(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{disolución}_1}{H^+(ac)} + \underset{\text{vidrio}_1}{Gl^-(s)} \quad (21.7)$$

$$\underset{\text{vidrio}_2}{H^+Gl^-(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{disolución}_2}{H^+(ac)} + \underset{\text{vidrio}_2}{Gl^-(s)} \quad (21.8)$$

donde el subíndice 1 se refiere a la interfase entre el exterior del vidrio y la disolución de analito, y el subíndice 2, a la interfase entre la disolución interna y el interior del vidrio. Estas dos reacciones hacen que las dos superficies de vidrio tengan carga negativa respecto de las disoluciones con las que están en contacto. Esas cargas negativas en las superficies producen los potenciales E_1 y E_2 que se muestran en la Figura 21.10. Las concentraciones de iones hidrógeno de las disoluciones a ambos lados de la membrana regulan la posición de los equilibrios en las Ecuaciones 21.7 y 21.8, que a su vez determinan los valores de E_1 y E_2. Cuando las posiciones de los dos equilibrios difieren, la superficie donde haya ocurrido una mayor disociación será negativa respecto de la otra. La diferencia de potencial resultante entre las dos superficies de vidrio es el potencial límite, que se relaciona con la actividad de los iones hidrógeno en cada una de las disoluciones mediante una ecuación similar a la de Nernst:

$$E_b = E_1 - E_2 = 0.0592 \log \frac{a_1}{a_2} \quad (21.9)$$

donde a_1 es la actividad de la disolución del analito, y a_2, la de la disolución interna. Para un electrodo de vidrio de pH, la actividad de los iones hidrógeno de la disolución interna se mantiene constante, de modo que la Ecuación 21.9 se simplifica a

$$E_b = L' + 0.0592 \log a_1 = L' - 0.0592 \text{ pH} \quad (21.10)$$

donde

$$L' = -0.0592 \log a_2$$

Así pues, el potencial límite es una medida de la actividad del ion hidrógeno de la disolución externa.

La importancia de los potenciales y de las diferencias de potencial que aparecen en la Ecuación 21.10 se ilustra mediante los perfiles de potenciales que se muestran en la Figura 21.12. Se representan los perfiles a través de la membrana desde la disolución de analito a la izquierda hasta la disolución interna a la derecha. Sobre estos perfiles, lo más importante es resaltar que, con independencia del potencial absoluto en el interior de las capas higroscópicas o del vidrio, el potencial límite viene determinado por la *diferencia* de potencial a ambos lados de la membrana de vidrio, el cual a su vez depende de la actividad de los protones a cada lado de la membrana.

Potencial de asimetría

Cuando a ambos lados de una membrana de vidrio se colocan disoluciones y electrodos de referencia idénticos, el potencial límite debería ser en principio cero. Sin

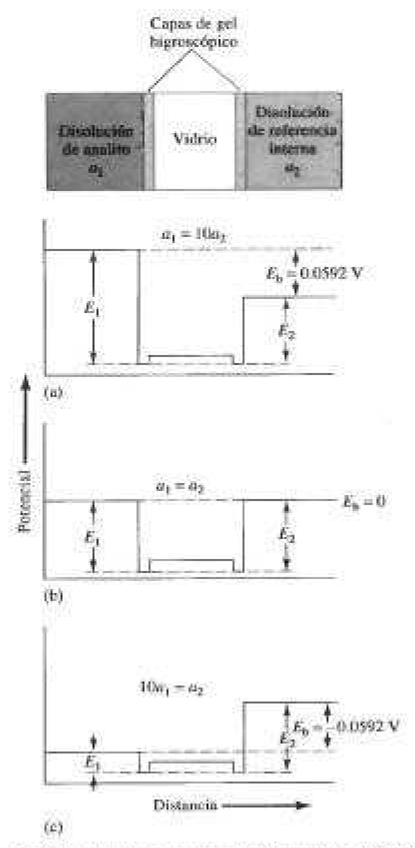


Figura 21.12. Perfil de potenciales a través de una membrana de vidrio desde la disolución del analito hasta la disolución de referencia interna. No se muestran los potenciales de electrodos de referencia.

embargo, con frecuencia se obtiene un pequeño potencial de asimetría, que cambia gradualmente con el tiempo.

Las fuentes del potencial de asimetría son poco conocidas, pero indudablemente incluyen causas como las diferencias de tensión en las dos superficies de la membrana durante su fabricación, la abrasión mecánica de la superficie externa por el uso y el desgaste químico de la superficie externa. Para eliminar los errores que resultan del potencial de asimetría, todos los electrodos de membrana deben calibrarse frente a una o más disoluciones patrón de analito. Este tipo de calibraciones ha de realizarse al menos una vez al día, y más frecuentemente si el electrodo se utiliza mucho.

Potencial del electrodo de vidrio

El potencial de un electrodo indicador de vidrio E_{ind} tiene tres componentes: (1) el potencial límite, expresado en la Ecuación 21.9; (2) el potencial del electrodo de referen-

cia interno Ag/AgCl, y (3) un pequeño potencial de asimetría, E_{asi}, que cambia lentamente con el tiempo. En forma de ecuación, se escribiría

$$E_{ind} = E_b + E_{Ag/AgCl} + E_{asi}$$

Sustituyendo E_b por la Ecuación 21.10 se obtiene

$$E_{ind} = L' + 0.0592 \log a_1 + E_{Ag/AgCl} + E_{asi}$$

o

$$E_b = L + 0.0592 \log a_1 = L - 0.0592 \text{ pH} \qquad (21.11)$$

donde L es una combinación de las tres constantes. Compare las Ecuaciones 21.11 y 21.3. Aunque estas dos ecuaciones son similares en su forma y ambos potenciales son el resultado de una separación de cargas, recuerde que *los mecanismos de separación de cargas que originan estas expresiones son considerablemente distintos.*

Error alcalino

En disoluciones básicas, los electrodos de vidrio responden tanto a la concentración de iones hidrógeno como a la de iones metálicos alcalinos. La magnitud del error alcalino para cuatro membranas de vidrio diferentes se muestra en la Figura 21.13 (curvas *C-F*). Estas curvas se refieren a disoluciones en las que se mantiene constante en 1 M la concentración de iones sodio, mientras que se varía el pH. Advierta que el error es negativo (es decir, los valores de pH medidos son menores que los verdaderos), lo que sugiere que el electrodo responde por igual a los iones sodio que a los protones. Esta observación se confirma con datos obtenidos en disoluciones que tienen concentraciones distintas de tales iones. Así pues, a pH 12, el electrodo con la membrana Corning 015 (curva *C* de la Figura 21.13) registra un pH de 11.3 al sumergirlo en una disolución con concentración de iones sodio de 1 M, y de 11.7 en una disolución que es 0.1 M en este ion. Todos los cationes monovalentes inducen un error alcalino cuya magnitud depende del catión en cuestión y la composición de la membrana de vidrio.

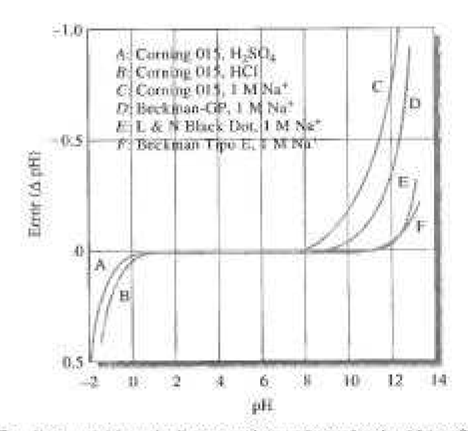


Figura 21.13. Errores ácido y alcalino para ciertos electrodos de vidrio a 25 °C. (Tomado de R. G. Bates, *Determination of pH*, 2.ª ed., p. 365. Nueva York: Wiley, 1973.)

El error alcalino puede explicarse satisfactoriamente al suponer un equilibrio de intercambio entre los iones hidrógeno de la superficie de vidrio y los cationes en disolución. Este proceso es simplemente el inverso del mostrado en la Ecuación 21.6:

$$\underset{\text{vidrio}}{H^+Gl^-} + \underset{\text{disolución}}{B^+} \rightleftharpoons \underset{\text{vidrio}}{B^+Gl^-} + \underset{\text{disolución}}{H^+}$$

donde B^+ es un catión monovalente, como el ion sodio.

La constante de equilibrio de esta reacción es

$$K_{ex} = \frac{a_1 b_1'}{a_1' b_1} \tag{21.12}$$

◄ En la Ecuación 21.12, b_1 es la actividad de algún catión monovalente, como Na^+ o K^+.

donde a_1 y b_1 son las actividades de H^+ y B^+ en disolución, y a'_1 y b'_1, las actividades de estos iones en la superficie de vidrio. La Ecuación 21.12 se puede reordenar para obtener la relación de las actividades de B^+ entre H^+ en la superficie de vidrio:

$$\frac{b_1'}{a_1'} = K_{ex}\frac{b_1}{a_1}$$

En los vidrios empleados en electrodos de pH, la K_{ex} es tan baja que la relación de actividad b'_1/a'_1 es generalmente muy pequeña. Sin embargo, la situación es muy distinta en medios muy alcalinos. Por ejemplo, b'_1/a'_1 es $10^{11} \times K_{ex}$ para un electrodo sumergido en una disolución con un pH de 11 que es 1 M en iones sodio (Figura 21.13). En este caso, la actividad de estos iones en relación con la de los iones hidrógeno es tan grande que el electrodo responde a ambas especies.

Descripción de la selectividad

El efecto de un ion metálico alcalino en el potencial a través de una membrana puede explicarse incluyendo un término en la Ecuación 21.10, para obtener

$$E_b = L' + 0.0592 \log (a_1 + k_{H,B}b_1) \tag{21.13}$$

El **coeficiente de selectividad** es una medida de la respuesta de un electrodo con selectividad iónica a otros iones.

donde $k_{H,B}$ es el **coeficiente de selectividad** del electrodo. La Ecuación 21.13 se aplica no sólo a electrodos indicadores de vidrio para el ion hidrógeno, sino también a todos los demás tipos de electrodos de membrana. El coeficiente de selectividad varía desde cero (sin interferencia) hasta valores superiores a la unidad. Así pues, si un electrodo para el ion A responde con una intensidad 20 veces mayor para el ion B, el valor de $k_{H,B}$ es 20. Este mismo coeficiente tiene valor 0.001 cuando la respuesta del electrodo al ion C equivale a 0.001 de su respuesta al ion A (una situación mucho más aconsejable)[3].

El producto $k_{H,B}b_1$ de un electrodo de vidrio de pH es generalmente pequeño en relación con a_1, siempre que el pH sea menor que 9, condiciones en las cuales la Ecuación 21.13 se simplifica a la 21.10. Sin embargo, a valores altos de pH y concentraciones también altas de un ion monovalente, el segundo término de la Ecuación 21.13 asume un papel más importante en la determinación de E_b y tiene lugar un error alcalino. En los electrodos diseñados específicamente para trabajar en medios muy alcalinos (curva *E* de la Figura 21.13), la magnitud de $k_{H,B}b_1$ es apreciablemente menor que en los electrodos de vidrio comunes.

[3] Ver las tablas de coeficiente de selectividad para diversas membranas y especies iónicas en Y. Umezawa, *CRC Handbook of Ion Selective Electrodes: Selectivity Coefficients.* Boca Raton, FL: CRC Press, 1990.

Error ácido

El electrodo de vidrio común genera un error, de signo opuesto al alcalino, en disoluciones con un pH menor de aproximadamente 0.5, como se muestra en la Figura 21.13; los valores de pH tienden a ser excesivamente altos en esa región. La magnitud del error depende de factores diversos y en general no es muy reproducible. No se conocen bien todas las causas del error ácido, pero una de las fuentes es el efecto de saturación que sobreviene cuando todos los sitios superficiales del vidrio están ocupados por iones H^+. En estas circunstancias, el electrodo ya no responde a incrementos adicionales de la concentración de ion hidrógeno y las lecturas de pH son demasiado altas.

21D.4. Electrodos de vidrio para otros cationes

La existencia del error alcalino en los primeros electrodos de vidrio conllevó investigaciones sobre el efecto de la composición del vidrio en la magnitud del error. Una consecuencia ha sido el desarrollo de vidrios en los que el error alcalino es despreciable hasta valores de pH cercanos a 12 (curvas E y F de la Figura 21.13). Otros estudios llevaron al descubrimiento de composiciones de vidrio que permiten la determinación de cationes que no sean el hidrógeno. La inclusión de Al_2O_3 o B_2O_3 en el vidrio tiene dicho efecto. Se han desarrollado electrodos de vidrio que permiten la medida potenciométrica directa de especies monovalentes, como Na^+, K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, Li^+ y Ag^+. Algunos de estos vidrios son razonablemente selectivos para cationes monovalentes específicos. Hoy en día, se encuentran disponibles comercialmente electrodos de vidrio para Na^+, Li^+, NH_4^+ y para determinar la concentración total de cationes monovalentes.

21D.5. Electrodos de membrana líquida

El potencial de los electrodos de membrana líquida se desarrolla a través de una interfase entre la disolución que contiene el analito y el intercambiador de iones líquido, que se enlaza de manera selectiva con los iones del analito. Estos electrodos se desarrollaron para la medida potenciométrica directa de numerosos cationes polivalentes y de ciertos aniones.

La Figura 21.14 es un esquema de un electrodo de membrana líquida para calcio. Consta de una membrana conductora, que se enlaza selectivamente con los iones calcio; una disolución interna con una concentración fija de cloruro de calcio, y un elec-

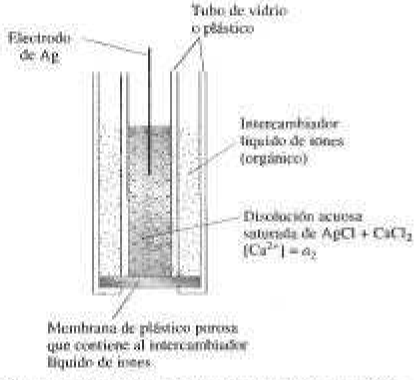


Figura 21.14. Diagrama de un electrodo de membrana líquida para Ca^{2+}.

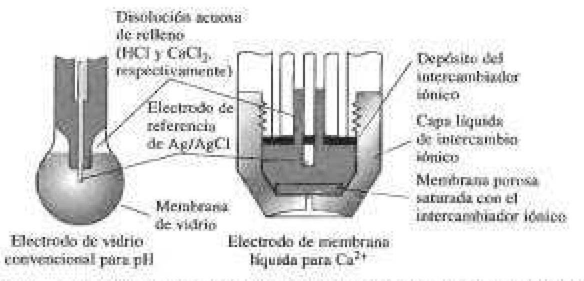


Figura 21.5. Comparación de un electrodo de membrana líquida para iones calcio frente a un electrodo de vidrio de pH. (Por cortesía de Thermo Orion, Beverly, MA.)

trodo de plata recubierto con cloruro de plata para formar un electrodo de referencia interno. Observe las similitudes entre el electrodo de membrana líquida y el de vidrio, como se ilustra en la Figura 21.15. El componente activo de la membrana es un intercambiador iónico de dialquil-fosfato de calcio, muy poco soluble en agua. En el electrodo de las Figuras 21.14 y 21.15, el intercambiador se disuelve en un líquido orgánico inmiscible, que se introduce por gravedad en los poros de un disco poroso hidrofóbico. Este último sirve después como membrana que separa las disoluciones interna y de analito. En un diseño más reciente, el intercambiador iónico se inmoviliza en un gel resistente de cloruro de polivinilo, el cual está pegado al extremo de un tubo que contiene la disolución interna y el electrodo de referencia. En ambos diseños, en cada interfase de membrana se desarrolla un equilibrio de disociación que es análogo a las Ecuaciones 21.7 y 21.8:

Hidrofobia significa miedo al agua. El disco poroso hidrofóbico es poroso para líquidos orgánicos pero repele al agua.

$$\underset{\text{orgánico}}{[(RO)_2POO]_2Ca} \rightleftharpoons \underset{\text{orgánico}}{2(RO)_2POO^-} + \underset{\text{acuoso}}{Ca^{2+}}$$

donde R es un grupo alifático de alto peso molecular. Al igual que en el electrodo de vidrio, se desarrolla un potencial a través de la membrana cuando el grado de disociación del intercambiador iónico en una superficie difiere del de la otra superficie. Ese potencial resulta de las diferencias en la actividad de los iones calcio de las disoluciones interna y externa. La relación entre el potencial de membrana y la actividad de iones calcio está dada por una ecuación similar a la 21.9:

$$E_b = E_1 - E_2 = \frac{0.0592}{2} \log \frac{a_1}{a_2} \quad (21.14)$$

donde a_1 y a_2 son las actividades de los iones calcio en las disoluciones externa de analito e interna patrón, respectivamente. La actividad de los iones calcio de la disolución interna es constante, por lo que

$$E_b = N + \frac{0.0592}{2} \log a_1 = N - \frac{0.0592}{2} \text{pCa} \quad (21.15)$$

donde N es una constante (compare las Ecuaciones 21.15 y 21.10). Advierta que, puesto que el calcio es bivalente, a_2 se incluye en el denominador del coeficiente del término logarítmico.

En la Figura 21.15 se comparan las características estructurales de un electrodo de membrana de vidrio y otro de membrana líquida para el ion calcio disponible comercialmente. La sensibilidad del segundo para los iones calcio es 50 veces mayor que para el magnesio y 1000 veces mayor que para los iones sodio o potasio. Se

TABLA 21.2

Características de los electrodos de membrana líquida*

Ion del analito	Intervalo de concentración, M	Interferencias principales
Ca^{2+}	10^0 a 5×10^{-7}	Pb^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Sr^{2+}
Cl^-	10^0 a 5×10^{-6}	I^-, OH^-, SO_4^{2-}
NO_3^-	10^0 a 7×10^{-6}	ClO_4^-, I^-, ClO_3^-, CN^-, Br^-
ClO_4^-	10^0 a 7×10^{-6}	I^-, ClO_3^-, CN^-, Br^-
K^+	10^0 a 1×10^{-6}	Cs^+, NH_4^+, Tl^+
Dureza del agua ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$)	10^0 a 6×10^{-6}	Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}

* Extraído de *Orion Guide to Ion Analysis*. Boston, MA: Thermo Electron Corp. 1992.

pueden medir actividades de los iones calcio tan bajas como 5×10^{-7} M. El funcionamiento del electrodo es independiente del pH en el intervalo 5.5-11. A valores más bajos de pH, los iones hidrógeno sustituyen indudablemente a algunos de los iones calcio en el intercambiador y el electrodo se hace entonces sensible tanto al pH como al pCa.

► Los microelectrodos con selectividad iónica pueden usarse para medir la actividad de iones en un organismo vivo.

El electrodo de membrana líquida para iones calcio es una herramienta muy valiosa en investigaciones fisiológicas, ya que se trata de iones que desempeñan funciones importantes en procesos como la conducción nerviosa, formación de huesos, contracciones musculares, dilatación y contracción cardiacas, la función tubular renal y posiblemente en la hipertensión. Muchos de estos procesos se ven influenciados más por la actividad que por la concentración del ion calcio; por supuesto, el parámetro que se mide con el electrodo de membrana es la actividad. Así pues, el electrodo para ion calcio (y los disponibles para ion potasio y otros iones) es una herramienta importante en el estudio de procesos fisiológicos.

El electrodo de membrana líquida específico para el ion potasio también resulta de gran valor en fisiología, ya que el transporte de los impulsos nerviosos parece incluir el movimiento de estos iones a través de la membrana de los nervios. La investigación de este proceso requiere un electrodo con el que se detecten concentraciones de potasio en medios con concentraciones mucho más altas de iones sodio. Hay varios electrodos de membrana líquida que parecen prometedores en cuanto a satisfacer este requisito. Uno de ellos se basa en la valinomicina, un éter cíclico con mucha afinidad por los iones potasio. De igual importancia es el hecho de que una membrana líquida de valinomicina en difenil éter tiene casi 10^4 veces más capacidad de respuesta a los iones potasio que a los iones sodio[4]. La Figura 21.16 es una microfotografía de un pequeño electrodo que se usa para determinar el contenido de potasio en una celda.

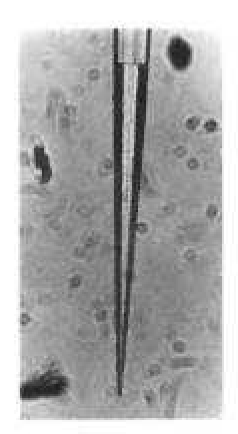


Figura 21.6. Microfotografía de un microelectrodo de intercambiador líquido de iones potasio con 125 μm de intercambiador iónico en el interior de la punta. La ampliación sobre la fotografía original es de 400×. (Tomado de J. L. Walker, *Anal. Chem.*, **1971**, *43*[3]91A. Reproducido con autorización de la American Chemical Society.)

Algunos electrodos de membrana líquida disponibles comercialmente se enumeran en la Tabla 21.2. Los electrodos sensibles a aniones de esa tabla emplean una disolución que contiene una resina de intercambio aniónico en un disolvente orgánico. Se han desarrollado electrodos de membrana líquida para Ca^{2+}, K^+, NO_3^- y BF_4^-, en los que el líquido de intercambio se mantiene en un gel de cloruro de polivinilo. Tienen un aspecto similar a los electrodos cristalinos que se estudian en la sección siguiente. En el Recuadro 21.1 se describe un electrodo de membrana líquida con selectividad iónica hecho en el laboratorio.

[4] M. S. Frant y J. W. Ross Jr., *Science*, **1970**, *167*, 987.

RECUADRO 21.1

Un electrodo de membrana líquida con selectividad iónica es fácil de construir

Es posible construir un electrodo de membrana líquida con selectividad iónica usando el material de vidrio y varias sustancias disponibles en muchos laboratorios[3]. Sólo se necesitan un potenciómetro, un par de electrodos de referencia, un tubo o crisol (frita) de vidrio sinterizado, trimetilclorosilano y un intercambiador iónico líquido.

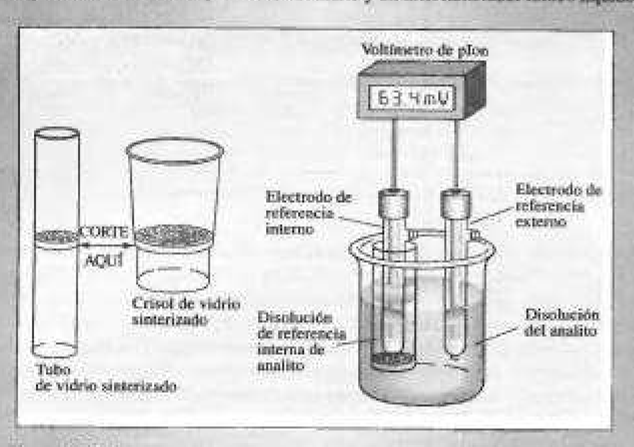


Figura 21R.1. Electrodo de membrana líquida hecho en el laboratorio.

Lo primero es cortar el crisol (o tubo de vidrio sinterizado) como se muestra en la Figura 21R.1. Se limpia y se seca cuidadosamente, y se recubre después con un poco de trimetilclorosilano. Este recubrimiento hace que el vidrio sea hidrofóbico. Se enjuaga la frita de vidrio con agua, se seca y se aplica sobre él un intercambiador iónico líquido comercial. Después de 1 min, se retira el exceso de intercambiador y se agregan unos cuantos mililitros de una disolución 10^{-2} M del ion que interese, se introduce el electrodo de referencia en la disolución, ¡y listo!, se tiene un muy buen electrodo con selectividad iónica. Los detalles precisos del lavado, secado y preparación del electrodo se mencionan en el artículo original.

El electrodo selectivo y el segundo electrodo de referencia se conectan al voltímetro de pH, como se ilustra en la citada figura. Después, se prepara una serie de disoluciones patrón del ion que interese, se mide el potencial de celda para cada concentración, se elabora una curva de trabajo de E_{celda} frente a log c y se realiza un análisis de mínimos cuadrados de los datos (Capítulo 8). Compare la pendiente de la línea con la pendiente teórica (0.0592 V)/n. Se mide el potencial de una disolución desconocida del ion y se calcula la concentración con los parámetros de mínimos cuadrados.

21D.6. Electrodos de membrana cristalina

Se ha dedicado un esfuerzo considerable al desarrollo de membranas sólidas que sean selectivas para aniones de la misma forma que algunos vidrios responden a los cationes. Como se ha mencionado anteriormente, los sitios aniónicos de una superficie de vidrio explican la selectividad de una membrana hacia ciertos cationes.

[3] Véase T. K. Christopoulus y E. P. Diamandis, *J. Chem. Educ.*, **1988**, *65*, 648.

TABLA 21.3

Características de los electrodos cristalinos de estado sólido*

Ion del analito	Intervalo de concentración, M	Interferencias principales
Br^-	10^0 a 5×10^{-6}	CN^-, I^-, S^{2-}
Cd^{2+}	10^{-1} a 1×10^{-7}	Fe^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}
Cl^-	10^0 a 5×10^{-5}	CN^-, I^-, Br^-, S^{2-}, OH^-, NH_3
Cu^{2+}	10^{-1} a 1×10^{-8}	Hg^{2+}, Ag^+, Cd^{2+}
CN^-	10^{-2} a 1×10^{-6}	S^{2-}, I^-
F^-	Sat. a 1×10^{-6}	OH^-
I^-	10^0 a 5×10^{-8}	CN^-
Pb^{2+}	10^{-1} a 1×10^{-6}	Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}
Ag^+/S^{2-}	Ag^+: 10^0 a 1×10^{-7} S^{2-}: 10^0 a 1×10^{-7}	Hg^{2+}
SCN^-	10^0 a 5×10^{-6}	I^-, Br^-, CN^-, S^{2-}

* Tomado de *Orion Guide to Ion Analysis*. Boston, MA: Thermo Electron Corp., 1992.

Análogamente, podría esperarse que una membrana con sitios catiónicos respondiese selectivamente frente a aniones.

Se han empleado con éxito membranas preparadas a partir de pequeñas esferas fundidas de haluros de plata en electrodos para la determinación selectiva de los iones cloruro, bromuro y yoduro. Además, se ha comercializado un electrodo basado en una membrana policristalina de Ag_2S para la determinación de los iones sulfuro. En ambos tipos de membranas, los iones plata tienen movilidad suficiente para conducir electricidad por el medio sólido. Las mezclas de PbS, CdS y CuS con Ag_2S proporcionan membranas selectivas para Pb^{2+}, Cd^{2+} y Cu^{2+}, respectivamente. Los iones plata deben estar presentes en estas membranas para conducir la electricidad, ya que los iones divalentes están inmovilizados en los cristales. El potencial que se desarrolla a través de los electrodos cristalinos de estado sólido se describe con una relación similar a la Ecuación 21.10.

Comercialmente está también disponible un electrodo cristalino para iones cloruro. La membrana consiste en una lámina de un solo cristal de fluoruro de lantano, recubierto con fluoruro de europio(II) para mejorar su conductividad. La membrana se apoya entre una disolución de referencia y la de estudio, y muestra una respuesta teórica a cambios en la actividad de iones fluoruro de 10^0 a 10^{-6} M. El electrodo es selectivo de los iones fluoruro frente a otros aniones comunes en varios órdenes de magnitud; únicamente los iones hidróxido pueden constituir una interferencia considerable.

En la Tabla 21.3 se mencionan algunos electrodos de estado sólido que se encuentran disponibles comercialmente.

21D.7. Transistores de efecto de campo sensibles a iones (TECSI)

El **transistor de efecto de campo** o **transistor óxido metálico de efecto de campo** (TOMEC) es un dispositivo semiconductor muy pequeño de estado sólido muy empleado como interruptor de control de corriente en computadores y otros circuitos electrónicos. El principal problema que presenta el uso de este tipo de dispositivo en circuitos electrónicos es su considerable sensibilidad a impurezas iónicas de la superficie. La industria electrónica ha dedicado mucho dinero y esfuerzo a minimizar o eliminar esta sensibilidad, con el fin de producir transistores estables.

Los científicos han explotado la sensibilidad de los TOMEC hacia las impurezas iónicas de superficie en la determinación potenciométrica selectiva de diversos iones. Esos estudios han llevado al desarrollo de distintos **transistores de efecto de**

campo sensibles a iones (TECSI). La teoría de su sensibilidad selectiva a iones es muy conocida y se describe en el Recuadro 21.2[6].

TECSI transistores de efecto de campo sensibles a iones.

Los TECSI presentan una serie de ventajas significativas frente a los electrodos de membrana, como son su dureza, pequeño tamaño, inercia hacia ambientes desfavorables, rápida respuesta y baja impedancia eléctrica. En contraste con los electrodos de membrana, los TECSI no necesitan hidratarse antes de su uso y se pueden almacenar por tiempo indefinido en estado seco. Pese a esas numerosas ventajas, hasta

RECUADRO 21.2

Estructura y rendimiento de los transistores de efecto de campo con selectividad iónica

El transistor óxido metálico de efecto de campo (TOMEC) es un dispositivo semiconductor de estado sólido que se usa mucho como alternador de señales en computadores y muchos otros tipos de circuitos electrónicos. La Figura 21R.2 muestra un diagrama de corte transversal (a) y un diagrama de símbolos del circuito (b) de un TOMEC en modo de «incremento de canal *n*» (*n*-channel enhancement-mode). En la fabricación del TOMEC se emplean técnicas modernas de producción de semiconductores sobre la superficie de un semiconductor tipo *p*, llamado sustrato. Vea un análisis de las características de los semiconductores tipos *p* y *n* en los párrafos correspondientes a fotodiodos de silicio de la Sección 25A.4. Como se muestra en la Figura 21R.2a, sobre la superficie de sustrato tipo *p* se forman dos islas de semiconductores tipo *n* y la superficie se cubre posteriormente con SiO_2 aislante. El último paso en el proceso de fabricación consiste en depositar los conductores metálicos necesarios para conectar el TOMEC con los circuitos externos. Existen en total cuatro conexiones a drenaje, compuerta, fuente y sustrato, como se ilustra en la figura.

El área sobre la superficie del material tipo *p*, entre el drenaje y la fuente, se llama canal (área sombreada oscura en la Figura 21R.2a). Observe que el canal está separado de la conexión de la compuerta por una capa aislante de SiO_2.

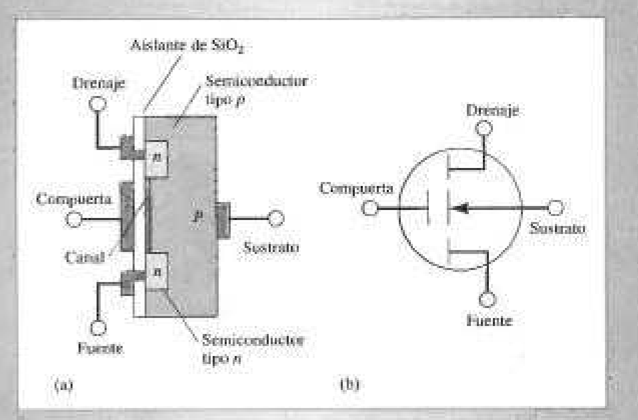


Figura 21R.2. Transistor óxido metálico de efecto de campo (TOMEC). (a) Diagrama en corte transversal; (b) diagrama de circuito.

(continúa)

[6] Véase una explicación detallada de la teoría de los TECSI en J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*, pp. 125-141. Nueva York: Plenum, 1989.

Cuando se aplica un potencial eléctrico entre la compuerta y la fuente, aumenta la conductividad eléctrica del canal en un factor que depende de la magnitud del potencial aplicado.

El proceso de fabricación y funcionamiento del *transistor de efecto de campo con selectividad iónica (TECSI)* es muy similar al del TOMEC en modo de incremento de canal *n*. El TECSI difiere únicamente en que la variación de la concentración de los iones de interés genera el voltaje variable de compuerta que controla la conductividad del canal. Como se ilustra en la Figura 21R.3, la cara del TECSI está cubierta con una capa aislante de nitruro de silicio, en lugar del contacto metálico habitual. La disolución analítica, que contiene iones hidronio en este ejemplo, está en contacto con esta capa aislante y con un electrodo de referencia. La superficie del aislante de la compuerta funciona de manera muy similar a la superficie de un electrodo de vidrio. Los protones de los iones hidronio de la disolución de prueba son absorbidos por los sitios microscópicos disponibles en el nitruro de silicio. Todo cambio de la concentración (o actividad) de iones hidronio en la disolución produce un cambio en la concentración de protones adsorbidos. La modificación de esta última da origen a un nuevo potencial electroquímico cambiante entre la compuerta y la fuente, lo que a su vez cambia la conductividad del canal del TECSI. Ésta puede monitorizarse de manera electrónica para obtener una señal que es proporcional al logaritmo de la actividad de iones hidronio en la disolución. Obsérvese que el TECSI está cubierto en su totalidad, salvo el aislante de la compuerta, con un polímero encapsulante para aislar todas las conexiones eléctricas de la disolución del analito.

La superficie sensible a los iones del TECSI presenta sensibilidad natural a los cambios del pH, pero el dispositivo se puede modificar para que adquiera sensibilidad a otras especies. Para ello, el aislante de la compuerta de nitruro de silicio se recubre con un polímero, el cual contiene moléculas que tienden a formar complejos con especies que no sean los iones hidronio. Además, se fabrican diversos TECSI con el mismo sustrato, de modo que sean posibles varias medidas simultáneas. Se puede conseguir que todos los TECSI detecten la misma especie, para mejorar la exactitud y fiabilidad, o bien recubrir cada uno de ellos con un polímero distinto, de modo que se realicen medidas de varias especies distintas. Lo pequeño de su tamaño (1-2 mm^2), su rápido tiempo de respuesta en comparación con los electrodos de vidrio, y su resistencia física, hacen pensar que los TECSI podrían ser los detectores iónicos del futuro en muchas aplicaciones.

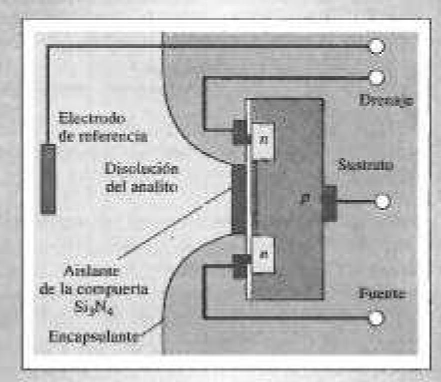


Figura 21R.3. Transistor de efecto de campo con selectividad iónica (TECSI) para medida del pH.

comienzos de la década de 1990, más de 20 años después de su invención, no había en el mercado electrodos tipo TECSI para iones específicos. La razón de esa demora es que los fabricantes no habían desarrollado la tecnología para encapsular los dispositivos y tener un producto estable y sin derivas. Actualmente existen varias compañías que producen el TECSI para la determinación del pH, si bien estos equipos no se usan tan frecuentemente como los electrodos de vidrio para pH.

21D.8. Sondas sensibles a gases

La Figura 21.17 muestra las características fundamentales de una sonda potenciométrica de gases, la cual consiste en un tubo que contiene un electrodo, un electrodo con selectividad iónica y una disolución de electrolito. En un extremo del tubo se fija una membrana permeable a gases, delgada y desechable, y que sirve como barrera entre las disoluciones interna y de analito. Como se aprecia en la figura, este dispositivo es una celda electroquímica completa y la denominación de sonda es más correcta que la de electrodo, si bien este último es más utilizado en la propaganda de los propios fabricantes del instrumento. El empleo de las sondas sensibles a gases se ha generalizado para la determinación de gases disueltos en agua y otros disolventes.

Una **sonda sensible a gases** es una celda galvánica cuyo potencial se relaciona con la concentración de un gas en disolución. Es frecuente que se los llame electrodos sensibles a gases en los folletos de los fabricantes, lo cual es una denominación errónea.

Composición de la membrana

Una **membrana microporosa** se fabrica con un polímero hidrofóbico. Como su nombre indica, la membrana es muy porosa (de media, el tamaño del poro es menor de 1 mm) y permite el libre paso de los gases, pero al mismo tiempo el polímero repele el agua impidiendo su entrada y la de los iones del soluto en los poros. El grosor de la membrana es de alrededor de 0.1 mm.

Mecanismo de respuesta

Tomando como ejemplo el dióxido de carbono, es posible representar la transferencia del gas a la disolución interna en la Figura 21.17 con el conjunto de ecuaciones siguiente:

$$\underset{\text{disolución del analito}}{CO_2(ac)} \rightleftharpoons \underset{\text{poros de la membrana}}{CO_2(g)}$$

$$\underset{\text{poros de la membrana}}{CO_2(g)} \rightleftharpoons \underset{\text{disolución interna}}{CO_2(ac)}$$

$$\underset{\text{disolución interna}}{CO_2(ac)} + 2H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{disolución interna}}{HCO_3^- + H_3O^+}$$

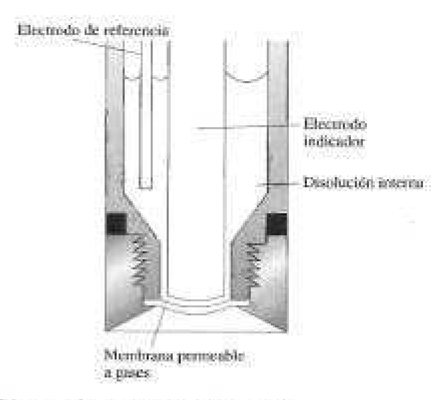


Figura 21.17. Diagrama de una sonda sensible a gases.

El último equilibrio es el que cambia el pH de la película de la superficie interna. después, el sistema de electrodo de calomelanos/vidrio interno detecta tal modificación. Una descripción del proceso global se obtiene al sumar las ecuaciones de los tres equilibrios para obtener

$$\underset{\text{disolución del analito}}{CO_2(ac)} + 2H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{disolución interna}}{HCO_3^- + H_3O^+}$$

La constante de equilibrio termodinámico K de la reacción global es

$$K = \frac{(a_{H_3O^+})_{int}(a_{HCO_3^-})_{int}}{(a_{CO_2})_{ext}}$$

En el caso de una especie neutra, como CO_2, $a_{CO_2} = [CO_2(ac)]$, de modo que

$$K = \frac{(a_{H_3O^+})_{int}(a_{HCO_3^-})_{int}}{[CO_2(ac)]_{ext}}$$

donde $[CO_2(ac)]_{ext}$ es la concentración molar del gas en la disolución del analito. La actividad de carbonato de hidrógeno de la disolución interna debe ser lo suficientemente grande para no alterarse significativamente con el dióxido de carbono proveniente de la disolución externa, de forma que el potencial de celda medido varíe linealmente con el logaritmo de la concentración del dióxido de carbono en la disolución externa. Así pues, suponiendo que $(a_{HCO_3^-})_{int}$ es constante, puede reordenarse la ecuación previa para obtener:

$$\frac{(a_{H_3O^+})_{int}}{[CO_2(ac)]_{ext}} = \frac{K}{(a_{HCO_3^-})_{int}} = K_g$$

Si a_1 es la actividad de los iones hidrógeno de la disolución interna, la ecuación previa se puede reordenar para dar

$$(a_{H_3O^+})_{int} = a_1 = K_g[CO_2(ac)]_{ext} \tag{21.16}$$

Al sustituir la Ecuación 21.16 en la 21.11, se obtiene

$$\begin{aligned} E_{ind} &= L + 0.0592 \log a_1 = L + 0.0592 \log K_g[CO_2(ac)]_{ext} \\ &= L + 0.0592 \log K_g + 0.0592 \log [CO_2(ac)]_{ext} \end{aligned}$$

La combinación de las dos constantes para obtener una nueva, L', lleva a

$$E_{ind} = L' + 0.0592 \log [CO_2(ac)]_{ext} \tag{21.17}$$

Por último, puesto que

$$E_{celda} = E_{ind} - E_{ref}$$

entonces,

$$E_{celda} = L' + 0.0592 \log [CO_2(ac)]_{ext} - E_{ref} \tag{21.18}$$

o bien

$$E_{celda} = L'' + 0.0592 \log [CO_2(ac)]_{ext}$$

donde

$$L'' = L + 0.0592 \log K_g - E_{ref}$$

Así pues, el potencial entre los electrodos de vidrio y de referencia de la disolución interna depende de la concentración de CO_2 en la disolución externa. Observe que ninguno de los electrodos tiene contacto directo con la disolución de analito. Por tanto, se trata de dispositivos que son celdas o sondas sensibles a gases, no electrodos detectores de gases. Sin embargo, se sigue denominándolos electrodos en algunos trabajos y en muchos folletos publicitarios.

◄ Aunque se vendan como electrodos sensibles a gases, estos dispositivos son celdas electroquímicas completas y se deben llamar sondas sensibles a gases.

Las únicas especies que interfieren son otros gases disueltos que atraviesen la membrana y afecten al pH de la disolución interna. La especificidad de las sondas de gases depende sólo de la permeabilidad de la membrana para los gases. Hoy en día, están disponibles comercialmente sondas sensibles a gases para CO_2, NO_2, H_2S, SO_2, HF, HCN y NH_3.

RECUADRO 21.3

Pruebas clínicas: gases y electrolitos sanguíneos con equipos portátiles

La medicina moderna se apoya fuertemente en las medidas analíticas para el diagnóstico y tratamiento en las salas de urgencias, quirófanos y unidades de cuidados intensivos. La evaluación inmediata de los gases sanguíneos, concentraciones de electrolitos en la sangre y otras variables reviste importancia especial para los médicos que trabajan en esas áreas. En situaciones críticas, de vida o muerte, pocas veces se cuenta con el tiempo suficiente para transportar las muestras de sangre al laboratorio clínico, emprender los análisis necesarios y comunicar los resultados al médico que está a cargo del paciente. En este recuadro se describe un sistema automatizado para monitorizar gases y electrolitos sanguíneos, diseñado específicamente para analizar muestras de sangre en la misma cama del paciente[7]. El i-STAT Portable Clinical Analyzer, que se muestra en la Figura 21R.4, es un dispositivo manual con el que se miden diversos analitos de importancia clínica, como el potasio, sodio, pH, pCO_2, pO_2 y hematocrito (véase la nota adjunta al margen). Además, el analizador computerizado determina el bicarbonato, dióxido de carbono total, exceso de bases, saturación de O_2 y hemoglobina en sangre completa. En un estudio del funcionamiento del sistema i-STAT en una unidad de cuidados intensivos neonatales y pediátricos, se obtuvieron los resultados que aparecen en la tabla adjunta[8]. Se juzgó que esos resultados eran suficientemente fiables y rentables para la sustitución de medidas similares efectuadas en un laboratorio clínico remoto convencional.

◄ El hematocrito (Hct) es la proporción del volumen de glóbulos rojos sobre el volumen total de una muestra sanguínea, expresado como porcentaje.

Analito	Intervalo	Precisión (% RSD)	Resolución
pO_2	5-800 mm Hg	3.5	1 mm Hg
pCO_2	5-130 mm Hg	1.5	0.1 mm Hg
Na^+	100-180 mmol/L	0.4	1 mmol/L
K^+	2.0-9.0 mmol/L	1.2	0.1 mmol/L
Ca^{2+}	0.25-2.50 mmol/L	1.1	0.01 mmol/L
pH	6.5-8.0	0.07	0.001

(continúa)

[7] i-STAT Corporation, East Windsor, NJ.

[8] J. N. Murthy, J. M. Hicks y S. J. Soldin, *Clin. Biochem.*, **1997**, *30*, 385.



Figura 21R.4. Fotografía del analizador clínico portátil i-STAT 1. (i-STAT Corporation, East Windsor, NJ.)

Muchos de los analitos (pCO_2, Na^+, K^+, $Ca2^+$ y pH) se determinan con medidas potenciométricas en las que se usa la tecnología de electrodos de membrana con selectividad iónica. El hematocrito se cuantifica por detección de conductividad electrolítica, y el pO_2, con un sensor voltamétrico de Clark (véase la Sección 23B.4). Otros resultados se calculan a partir de esos datos.

El componente central del monitor es una matriz de sensores electroquímicos desechables de un solo uso i-STAT, que se ilustra en la Figura 21R.5. Los electrodos sensores microfabricados individualmente se localizan en chips alineados a lo largo de un estrecho canal de flujo, como se muestra en la figura. Cada nuevo sistema de sensores se calibra automáticamente antes de la medida. En el pozo de entrada de muestras se deposita una muestra sanguínea extraída del paciente y posteriormente se inserta el cartucho del analizador i-STAT. El analizador perfora la bolsa del calibrante, que contiene una disolución patrón tamponada de los analitos, y después la comprime para forzar el paso del calibrante por el canal de flujo, a través de la superficie del sistema de sensores. Cuando se completa el paso de calibración, el analizador comprime la vejiga de aire, lo que fuerza el paso de la muestra sanguínea por el canal de flujo, expulsa la disolución de calibrante y pone a la sangre en contacto con el sistema de sensores. A continuación, se realizan las medidas electroquímicas, se calculan los resultados y se presentan los datos en la pantalla de cristal líquido del analizador. Los resultados se almacenan en la memoria del analizador y pueden transmitirse al sistema de administración de datos del laboratorio del hospital, para su almacenamiento permanente y posterior recuperación.

En este recuadro, se muestra cómo la tecnología moderna de electrodos con selectividad iónica, junto con el control automatizado del proceso de medida y presentación de datos, puede usarse para obtener medidas inmediatas y críticas de las concentraciones de analitos en sangre completa desde la cama del paciente.

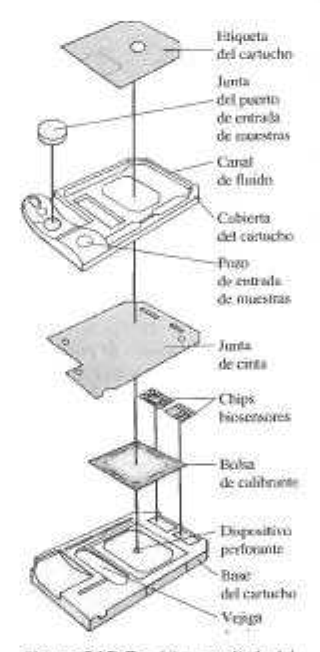


Figura 21R.5. Vista ampliada del cartucho del sistema de sensores del i-STAT. (i-STAT Corporation, East Windsor, NJ.)

21E INSTRUMENTOS PARA MEDIDA DEL POTENCIAL DE CELDAS

Muchos de los instrumentos que poseen un electrodo de membrana tienen una resistencia eléctrica muy alta (hasta de 10^8 ohmios o más). La medida exacta de potenciales en circuitos con una resistencia tan alta hace necesario que la resistencia eléctrica del voltímetro sea varios órdenes de magnitud mayor que la resistencia de la celda que se mide. Si la resistencia eléctrica del voltímetro es muy baja, fluirá corriente desde la celda, lo que disminuirá su potencial de salida y generará un *error de carga* negativo. Cuando el voltímetro y la celda tienen la misma resistencia, se produce un error relativo de −50%. Si la proporción es de 10, el error es de alrededor de −9%, y si es de 1000, el error es menor de 0.1%.

RECUADRO 21.4

Error de carga en medidas de potenciales

Cuando se mide el voltaje en circuitos eléctricos, el voltímetro se vuelve parte del circuito, se altera el proceso de medida y se produce un **error de carga** en la propia medida. Esta situación no es exclusiva de las medidas de potenciales. De hecho, es un ejemplo básico de una limitación general de toda medida física. En otras palabras, el proceso de medida altera de manera inevitable al sistema de interés, de modo que la cantidad realmente medida difiere de su valor previo a la medida. Este tipo de error no puede eliminarse por completo, si bien muchas veces es posible reducirlo hasta valores despreciables.

La magnitud del error de carga en la medida de potenciales depende de la proporción de la resistencia interna del voltímetro sobre la del circuito que se estudia. El error de carga relativo porcentual E_r, relacionado con el potencial medido V_M en la Figura 21R.6, viene dado por

$$E_r = \frac{V_M - V_x}{V_x} \times 100\%$$

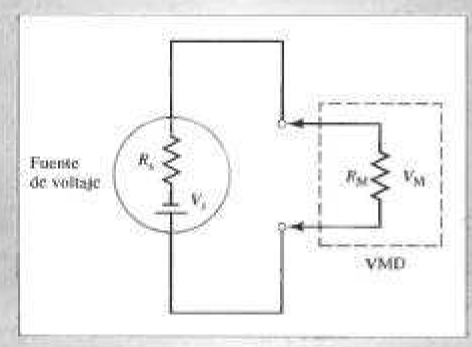


Figura 21R.6. Medida de la salida V_x de una fuente de potenciales con un voltímetro digital (VMD).

(continúa)

donde V_s es el voltaje verdadero de la fuente de alimentación. La caída de voltaje en la resistencia del voltímetro viene dada por

$$V_M = V_s \frac{R_M}{R_M + R_s}$$

Sustituyendo esta ecuación en la ecuación anterior, y reordenando se llega a

$$E_r = \frac{-R_s}{R_M + R_s} \times 100\%$$

Observe que en esta ecuación el error de carga relativo disminuye conforme aumenta la resistencia del voltímetro R_M en relación con la de la fuente R_s. Tal efecto se ilustra en la Tabla 21R.1. Los voltímetros digitales tienen la importante ventaja de contar con una resistencia interna muy alta (10^{11} a 1012 ohmios), lo que evita errores de carga en todos los circuitos, salvo en aquellos que tienen resistencia de carga mayer de 10^9 ohmios.

TABLA 21R.1

Efecto de la resistencia del voltímetro en la exactitud de las medidas de potenciales

Resistencia del voltímetro R_M, Ω	Resistencia de la fuente R_s, Ω	R_M/R_s	Error relativo, %
10	20	0.50	−67
50	20	2.5	−29
500	20	25	−3.8
1.0×10^3	20	50	−2.0
1.0×10^4	20	500	−0.2

Hoy en día, se encuentran disponibles comercialmente numerosos voltímetros digitales de alta resistencia y lectura directa, cuya resistencia interna es mayor de 10^{11} ohmios. Habitualmente a estos voltímetros se los denomina **medidores de pH**, si bien sería más correcto denominarlos **medidores de pIon** o **medidores iónicos**, ya que es frecuente usarlos también para medir las concentraciones de otros iones. La Figura 21.18 muestra una fotografía de un medidor de pH típico.



Figura 21.18. Fotografía de un medidor de pH típico de mesa, preparado para una valoración potenciométrica. (Por cortesía de Mettler Toledo, Inc., Columbus, OH.)



RECUADRO 21.5

Medidas de voltaje con amplificador operacional

Uno de los adelantos más importantes en la instrumentación química durante los treinta últimos años ha sido la aparición de amplificadores de circuito integrado (amplificadores operacionales) compactos, de bajo coste y flexibles[9]. Estos dispositivos permiten realizar medidas de potenciales en celdas de alta resistencia, como las que contienen un electrodo de vidrio, sin que fluya una co-

[9] Véase una descripción detallada de los circuitos de amplificadores operacionales en H. V. Malmstadt, C. G. Enke y S. R. Crouch, *Microcomputers and Electronic Instrumentation: Making the Right Connections*, Capítulo 5. Washington, DC: American Chemical Society, 1994.

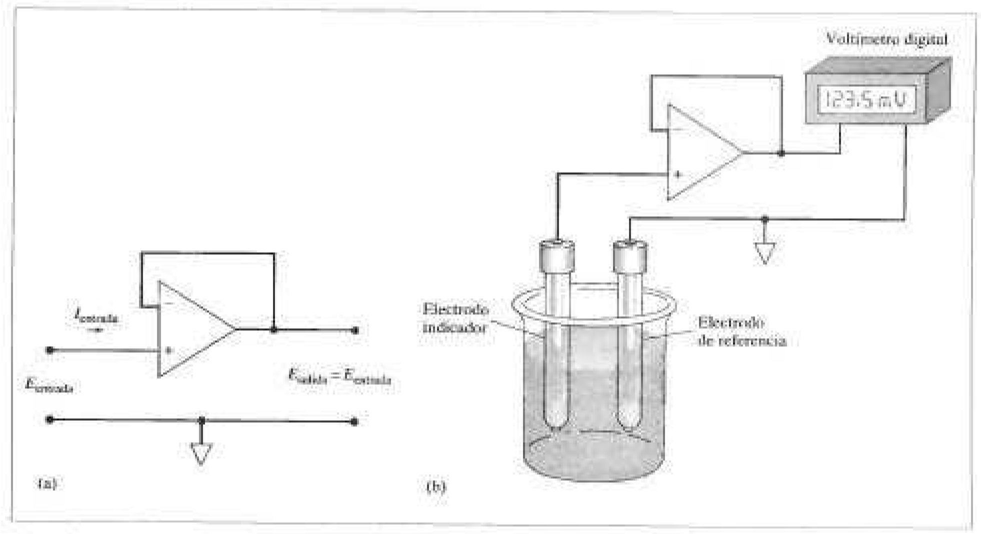


Figura 21R.7. (a) Amplificador operacional con seguidor de voltaje. (b) Disposición típica para medidas potenciométricas con un electrodo de membrana.

rriente apreciable. Incluso una pequeña corriente (10^{-7} a 10^{-10} A) en un electrodo de vidrio produce un error considerable del voltaje medido, debido a la carga (véase Recuadro 21.4) y polarización del electrodo (véase el Capítulo 22). Uno de los usos más importantes de los amplificadores operacionales es el aislamiento de las fuentes de voltaje respecto de sus circuitos de medida. En la Figura 21R.7a se muestra el seguidor de voltaje básico que posibilita este tipo de medida. Se trata de un circuito con dos características importantes: el voltaje de salida E_{salida} es igual al voltaje de entrada $E_{entrada}$, mientras que la corriente de entrada $I_{entrada}$ es, esencialmente, de 0 (10^{-9} a 10^{-15} A).

Una aplicación práctica de este circuito es la medida de potenciales de celdas. Como se muestra en la Figura 21R.7b, basta conectar la celda a la entrada de amplificador operacional y la salida del amplificador a un voltímetro digital, para medir el voltaje. Los amplificadores operacionales modernos son dispositivos de medida de voltaje casi ideales y forman parte de muchos medidores iónicos y medidores de pH para el registro de señales de electrodos indicadores de resistencia alta con un error mínimo.

Los medidores de iones modernos son digitales; algunos poseen precisiones del orden de 0.001 a 0.005 unidades de pH. Pocas veces es posible medir el pH con un grado comparable de *exactitud*. Lo habitual es un margen de error de ±0.02 a ±0.03 unidades de pH.

21F POTENCIOMETRÍA DIRECTA

Las medidas potenciométricas directas constituyen un método rápido y cómodo para determinar la actividad de diversos cationes y aniones. Es una técnica que requiere únicamente una comparación del potencial desarrollado en una celda que contiene

el electrodo indicador sumergido en la disolución de analito frente al potencial cuando dicho electrodo se sumerge en una o más disoluciones patrón con concentración conocida de analito. Si la respuesta del electrodo es específica del analito, como ocurre con frecuencia, no es necesario ningún paso de separación preliminar. Las medidas potenciométricas directas se adaptan también fácilmente a aplicaciones que precisan el registro continuo y automático de datos analíticos.

21F.1. Ecuaciones que rigen a la potenciometría directa

La convención de signos empleada en potenciometría concuerda con la descrita en el Capítulo 18 para los potenciales estándar de electrodo[10]. En dicha convención, el electrodo indicador siempre es el derecho, y el de referencia el izquierdo. Así pues, en las medidas potenciométricas directas es posible expresar el potencial de una celda a partir de los potenciales que se desarrollan en los electrodos indicador y de referencia, y un potencial de unión, como se describe en la Sección 21A:

$$E_{celda} = E_{ind} - E_{ref} + E_j \qquad (21.19)$$

En la Sección 21D se describe la respuesta de diversos tipos de electrodos indicadores a las actividades de analitos. En relación con el catión X^{n+} a 25 °C, la respuesta del electrodo asume la forma nernstiana general siguiente:

$$E_{ind} = L - \frac{0.0592}{n}\,pX = L + \frac{0.0592}{n}\log a_X \qquad (21.20)$$

donde L es una constante, y a_X, la actividad del catión. En el caso de electrodos indicadores metálicos, L es normalmente el potencial estándar del electrodo, mientras que con electrodos de membrana, L es el sumatorio de varias constantes, incluyendo el potencial de asimetría, que depende del tiempo y es de magnitud incierta.

Sustituyendo la Ecuación 21.20 en la 21.19 y reordenando resulta

$$pX = -\log a_X = \frac{E_{celda} - (E_j - E_{ref} + L)}{0.0592/n} \qquad (21.21)$$

Las constantes entre paréntesis pueden combinarse para obtener una nueva constante K:

$$pX = -\log a_X = -\frac{(E_{celda} - K)}{0.0592/n} = -\frac{n(E_{celda} - K)}{0.0592} \qquad (21.22)$$

En el caso del anión A^{n-}, se invierte el signo de la Ecuación 21.22:

$$pA = \frac{(E_{celda} - K)}{0.0592/n} = \frac{n(E_{celda} - K)}{0.0592} \qquad (21.23)$$

Todas las medidas potenciométricas directas se basan en las Ecuaciones 21.22 o 21.23. La diferencia de signos entre las dos ecuaciones tiene una pequeña pero im-

[10] Según Bates, la convención descrita aquí ha recibido el apoyo de grupos de estandarización en Estados Unidos y Reino Unido, así como de la IUPAC. Véase R. G. Bates, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2.ª ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving (eds.), Parte I, Vol. 2, pp. 831-832. Nueva York: Wiley, 1978.

portante consecuencia en la forma de conectar los electrodos con selectividad iónica y los medidores de pH y pIon. Cuando se despeja E_{celda} en las dos ecuaciones, para los cationes se obtiene

$$E_{celda} = K - \frac{0.0592}{n} \text{pX} \tag{21.24}$$

y para los aniones,

$$E_{celda} = K + \frac{0.0592}{n} \text{pA} \tag{21.25}$$

La Ecuación 21.24 muestra que el aumento de pX *reduce* E_{celda} en el caso de un electrodo con selectividad para cationes. Así pues, cuando se conecta un voltímetro de resistencia alta a la celda, de la manera habitual, con el electrodo indicador conectado a la terminal positiva, la lectura del voltímetro disminuye conforme pX aumenta. Dicho de otra forma, a medida que aumenta la concentración (y la actividad) del catión X, disminuye $\text{pX} = -\log [\text{X}]$ y se incrementa E_{celda}. Advierta que el sentido de estos cambios es el opuesto al que se tendría sobre las lecturas de los medidores de pH con una concentración creciente de iones hidronio. Para eliminar esta inversión respecto del sentido que tiene la escala de pH, los fabricantes de instrumentos generalmente invierten los cables, de modo que los electrodos sensibles a cationes, como los de vidrio, se conecten a la terminal negativa del voltímetro. Así pues, las lecturas del dispositivo aumentan al hacerlo pX y, en consecuencia, se reducen con la concentración creciente del catión. Sin embargo, los electrodos selectivos de aniones se conectan a la terminal positiva del voltímetro, de modo que el aumento de pA también proporciona valores más altos. Esta inversión de signos suele generar confusión, de modo que siempre es buena idea considerar minuciosamente las consecuencias de las Ecuaciones 21.24 y 21.25 para racionalizar la salida del instrumento con los cambios en la concentración del analito anión o catión y las modificaciones correspondientes de pX y pA.

21F.2. Método de calibrado del electrodo

Como se evidenció en el análisis realizado en la Sección 18D, la constante K en las Ecuaciones 21.22 y 21.23 se compone de varias constantes, de las cuales al menos una, el potencial de unión, no se puede medir directamente ni calcular teóricamente. Así pues, antes de usar estas ecuaciones en la determinación de pX o pA es necesaria la valoración experimental de K con una disolución patrón del analito. En el método de calibrado del electrodo, se determina K en las Ecuaciones 21.22 y 21.23 al medir E_{celda} con una o más disoluciones patrón de pX o pA conocidos. Después se aplica la premisa de que K no se modifica al sustituir el patrón por la disolución del analito. El calibrado se realiza habitualmente en el momento en el que se va a determinar pX o pA en la disolución desconocida. En el caso de electrodos de membrana, puede ser necesaria una recalibración si las medidas continúan durante varias horas, dados los cambios lentos que se van produciendo en el potencial de asimetría.

◄ El método de calibrado del electrodo también se denomina método de patrones externos, y está descrito en detalle en la Sección 8C.2.

El método de calibrado del electrodo tiene como ventajas la sencillez, rapidez y aplicabilidad en el seguimiento continuo del pX o pA. Sin embargo, posee como desventaja una limitada exactitud debido a las incertidumbres en los potenciales de unión.

Error inherente en el procedimiento de calibrado del electrodo

Una desventaja considerable del método de calibrado del electrodo es el error inherente al supuesto de que K permanece constante en las Ecuaciones 21.22 y 21.23 después de la calibración. Este supuesto sólo en contadas ocasiones puede ser del todo

verdadero, ya que la composición electrolítica de la disolución desconocida difiere inevitablemente de la que corresponde a la disolución de calibrado. El término de potencial de unión incluido en K varía levemente como consecuencia de ello, incluso si se recurre a un puente salino. Se trata de un error que suele ser del orden de 1 mV o más. Desgraciadamente, la naturaleza de la relación potencial/actividad hace que tal incertidumbre tenga un efecto amplificado en la exactitud inherente al análisis. La magnitud del error en la concentración del analito puede calcularse diferenciando la Ecuación 21.22, y suponiendo constante E_{celda}:

$$-\log_{10} e \frac{da_1}{a_1} = -0.434 \frac{da_1}{a_1} = -\frac{dK}{0.0592/n}$$

$$\frac{da_1}{a_1} = \frac{ndK}{0.0257} = 38.9\, ndK$$

Cuando se sustituyen da_1 y dK por incrementos finitos y se multiplican ambos miembros de la ecuación por 100, se obtiene

$$\text{error relativo porcentual} = \frac{\Delta a_1}{a_1} \times 100\% = 38.9 n \Delta K \times 100\%$$
$$= 3.89 \times 10^3 n \Delta K\% \approx 4000 n \Delta K\%$$

La cantidad $\Delta a_1/a_1$ es el error relativo en a_1 relacionado con la incertidumbre absoluta ΔK en K. Por ejemplo, si ΔK es ± 0.001 V, puede esperarse un error relativo en la actividad de alrededor de $\pm 4n\%$. *Es importante apreciar que este error es característico de todas las medidas de celdas que contienen un puente salino y que resulta imposible eliminarlo, ni con medidas más cuidadosas de los potenciales de celda ni con dispositivos de medida más sensibles y precisos.*

Actividad frente a concentración

La respuesta de los electrodos se relaciona con la actividad del analito, no con su concentración. Sin embargo, lo habitual es que interese la concentración, y determinarla a partir de una medida potenciométrica requiere datos del coeficiente de actividad. A su vez, este último pocas veces está disponible, ya que se desconoce la fuerza iónica de la disolución o es tan grande que resulta inaplicable la ecuación de Debye-Hückel.

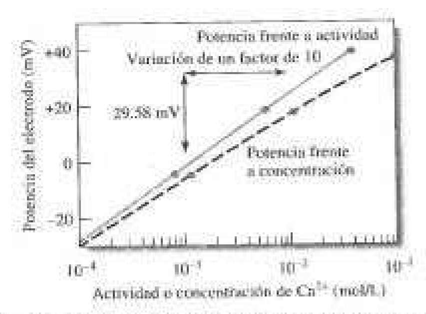


Figura 21.19. Respuesta de un electrodo de membrana líquida a variaciones en la concentración y actividad de los iones calcio. (Por cortesía de Thermo Electron Corp., Beverly, MA.)

La diferencia entre actividad y concentración se ilustra en la Figura 21.19, donde la respuesta de un electrodo para el ion calcio se representa frente a una función logarítmica de la concentración de cloruro de calcio. La falta de linealidad se debe al aumento de la fuerza iónica con la concentración creciente del electrolito y a la consecuente disminución de la actividad de los iones calcio. La curva superior se obtiene cuando esas concentraciones se convierten en actividades. Es una recta que tiene como pendiente teórica 0.0296 (0.0592/2).

Los coeficientes de actividad de especies monovalentes se ven menos afectados por los cambios en la fuerza iónica que los de iones multivalentes. Así pues, el efecto que se muestra en la Figura 21.19 es menor con electrodos que responden a H^+, Na^+ y otros iones monovalentes.

En las medidas potenciométricas de pH, el pH de la disolución tampón patrón usada para la calibración generalmente se basa en la actividad de los iones hidrógeno. Por tanto, los resultados también se dan en una escala de actividad. Si la muestra desconocida tiene fuerza iónica alta, la *concentración* de iones hidrógeno difiere mucho de la actividad medida.

◄ Muchas reacciones químicas de importancia fisiológica dependen de la actividad de iones metálicos, no de sus concentraciones.

Una forma evidente de convertir medidas potenciométricas de actividad en concentraciones es usar una curva de calibrado empírica, como la que se ilustra en la parte inferior de la Figura 21.19. Para que tenga éxito, es necesario que la composición iónica de los patrones sea esencialmente la misma que la de la disolución del analito. Ajustar la fuerza iónica de los patrones a la de las muestras suele ser difícil, sobre todo en el caso de muestras químicamente complejas.

Cuando las concentraciones de los electrolitos no son muy altas, suele ser útil ajustar las muestras y los patrones añadiendo un exceso medido de un electrolito inerte. El efecto adicional del electrolito de la matriz de muestra resulta insignificante en tales circunstancias y la curva de calibrado empírica muestra resultados basados en concentraciones. Por ejemplo, este enfoque se ha utilizado en la determinación potenciométrica del ion fluoruro en el agua potable. Tanto muestras como patrones se diluyen con una disolución que contiene cloruro de sodio y tampones acetato y citrato; el diluyente se concentra lo suficiente para que las muestras y los patrones tengan esencialmente la misma fuerza iónica. Este método constituye una forma rápida de medir la concentración de fluoruro en partes por millón con una exactitud de alrededor del 5%.

Un tampón de ajuste de fuerza iónica total (TAFIT) se usa para controlar la fuerza iónica y pH de muestras y patrones en medidas con electrodos que tienen selectividad iónica.

21F.3. Método de adiciones estándar

El método de adiciones estándar (véase la Sección 8C.3) consiste en determinar el potencial del sistema de electrodos antes y después de agregar un volumen medido de un patrón a un volumen conocido de la disolución del analito. También pueden efectuarse adiciones múltiples. Suele añadirse desde el principio un exceso de un electrolito a la disolución del analito, con el fin de evitar desviaciones importantes de la fuerza iónica que podrían acompañar a la adición del patrón. También es necesario suponer que el potencial de unión permanece constante durante las medidas.

EJEMPLO 21.1

Una celda consistente en un electrodo de calomelanos saturado y otro de ion plomo desarrolla un potencial de −0.4706 V cuando se sumerge en 50.00 mL de una muestra. La adición de 5.00 mL de una disolución patrón de sodio 0.02000 M hace que el potencial cambie a −0.4490 V. Calcule la concentración molar de plomo en la muestra.

(continúa)

Se parte del supuesto de que la actividad de Pb^{2+} es casi igual a $[Pb^{2+}]$ y se aplica la Ecuación 21.22. Así pues, se tiene

$$pPb = -\log [Pb^{2+}] = -\frac{E'_{celda} - K}{0.0592/2}$$

donde E'_{celda} es el potencial medido inicial (−0.4706 V).

Después de agregar la disolución patrón, el potencial se convierte en E''_{celda} (−0.4490 V), y

$$-\log \frac{50.00 \times [Pb^{2+}] + 5.00 \times 0.0200}{50.00 + 5.00} = -\frac{E''_{celda} - K}{0.0592/2}$$

$$-\log(0.9091[Pb^{2+}] + 1.818 \times 10^{-3}) = -\frac{E''_{celda} - K}{0.0592/2}$$

Restando esta ecuación de la primera se llega a

$$-\log \frac{[Pb^{2+}]}{0.09091[Pb^{2+}] + 1.818 \times 10^{-3}} = \frac{2(E''_{celda} - E'_{celda})}{0.0592}$$

$$= \frac{2[-0.4490 - (-0.4706)]}{0.0592}$$

$$= 0.7297$$

$$\frac{[Pb^{2+}]}{0.09091[Pb^{2+}] + 1.818 \times 10^{-3}} = \text{antilog}(-0.7297) = 0.1863$$

$$[Pb^{2+}] = 4.08 \times 10^{-4} M$$

21F.4. Medida potenciométrica del pH con electrodo de vidrio[11]

El electrodo de vidrio es sin duda alguna el electrodo indicador de mayor importancia para iones hidrógeno. Es cómodo de usar y está sujeto a pocas de las interferencias que afectan a otros electrodos detectores del pH.

El sistema de electrodos de vidrio/calomelanos es una herramienta muy flexible para medir el pH en condiciones muy distintas. Puede usarse sin interferencias en disoluciones que contengan oxidantes y reductores fuertes, proteínas y gases, además de permitir determinar el pH en líquidos viscosos o incluso semisólidos. También se dispone de electrodos para aplicaciones especiales. Entre ellos, se encuentran los pequeños electrodos para medida del pH en una gota (o menos) de disolución, en cavidades dentales o en el sudor sobre la piel; microelectrodos que permiten la medida del pH en el interior de una célula viva; electrodos robustos para insertar en corrientes de líquidos para el seguimiento del pH, y pequeños electrodos que se pueden tragar para medir el pH en el jugo gástrico. (El electrodo de calomelanos se introduce en la boca.)

[11] Véase un análisis detallado de las medidas potenciométricas de pH en R. G. Bates, *Determination of pH*, 2.ª ed. Nueva York: Wiley, 1973.

Errores que afectan la medida del pH

La utilidad de los medidores de pH y la gran aplicabilidad en general del electrodo de vidrio tienden a hacer que el químico asuma la actitud de que toda medida obtenida con estos instrumentos es absolutamente correcta. El lector debe tener bien presente que los electrodos tienen varias limitaciones, algunas de ellas estudiadas en secciones anteriores:

1. *Error alcalino.* El electrodo de vidrio habitualmente es algo sensible a los iones metálicos alcalinos, y a valores de pH mayores de 9, se obtienen bajas lecturas.
2. *Error ácido.* Cuando el pH es menor de 0.5, los valores registrados con el electrodo de vidrio tienden a ser ligeramente altos.
3. *Deshidratación.* La deshidratación puede causar errores en el funcionamiento del electrodo.
4. *Errores en disoluciones de fuerza iónica baja.* Se ha observado que cuando se mide el pH en muestras de baja fuerza iónica, como el agua de lagos o ríos, con el sistema de electrodos de vidrio/calomelanos[12] pueden ocurrir errores significativos (hasta de 1-2 unidades de pH). La fuente principal de tales errores se atribuye a potenciales de unión no reproducibles, que parecen resultar del taponamiento parcial de la frita de vidrio o fibra porosa empleadas para restringir el flujo de líquido del puente salino a la disolución de analito. Para eliminar este problema, se han diseñado varios tipos de uniones de difusión libre, uno de los cuales ya se encuentra disponible comercialmente.
5. *Variación del potencial de unión.* Una fuente importante de incertidumbre que no puede corregirse es la variación del potencial de unión resultante de diferencias en la composición de las disoluciones patrón y desconocida.
6. *Error en el pH del tampón patrón.* Cualquier inexactitud en la preparación del tampón empleado para la calibración o cualquier cambio de su composición durante el almacenamiento causan un error en las subsiguientes medidas de pH. La acción de bacterias en los componentes de los tampones orgánicos es una causa frecuente de deterioro.

◀ Debe tenerse cuidado especial en la medida del pH en disoluciones neutras no tamponadas, como las muestras de lagos y ríos.

Definición operacional de pH

La utilidad del pH como medida de la acidez y alcalinidad de medios acuosos, la amplia disponibilidad de electrodos de vidrio comerciales y la reciente proliferación de medidores de pH de estado sólido baratos han hecho que la medida potenciométrica del pH sea quizá la técnica analítica más utilizada en todas las ciencias. Así pues, es muy importante definir el pH de manera fácilmente reproducible en diversos momentos y laboratorios distintos de todo el mundo. Para satisfacer este requisito se necesita definir el pH en términos operacionales, es decir, según la forma de medirlo. Sólo entonces el pH que mida un analista puede ser el mismo que el que mida otro.

◀ Quizá la técnica instrumental analítica más empleada sea la medida del pH.

La definición operacional de pH avalada por el National Institute of Standards and Technology (NIST), organizaciones similares de otros países y la IUPAC, se basa en la calibración directa del medidor con tampones patrón descritos minuciosamente, seguido por la determinación potenciométrica del pH de disoluciones desconocidas.

◀ Por definición, el pH es lo que se mide con un electrodo de vidrio y un medidor de pH. Es casi igual a la definición teórica de pH $= -\log a_{H^+}$.

A modo de ejemplo, considere uno de los pares de electrodos de vidrio/referencia de la Figura 21.9. Cuando se sumergen en un tampón patrón, se aplica la Ecuación 21.22 y es posible escribir

$$\text{pH}_S = \frac{E_S - K}{0.0592}$$

[12] Véanse W. Davison y C. Woof, *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 2567; T. R. Harbinson y W. Davison, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 2450; y A. Kopelove, S. Franklin y G. M. Miller, *Amer. Lab.*, **1989**, *21*(6), 40.

donde E_S es el potencial de celda cuando los electrodos se sumergen en el tampón. De manera similar, si el potencial de la celda es E_D cuando los electrodos se sumergen en una disolución de pH desconocido, se tiene

$$pH_D = \frac{E_D - K}{0.0592}$$

Al restar la primera ecuación de la segunda y despejar pH_D, se obtiene

$$pH_D = pH_S - \frac{(E_D - E_S)}{0.0592} \quad (21.26)$$

► La definición operacional de una cantidad es la que define esta última según la forma de medirla.

La Ecuación 21.26 se ha adoptado en todo el mundo como *definición operacional del pH*.

Investigadores del NIST y otras instituciones han empleado celdas sin unión líquida para poder estudiar ampliamente los tampones patrón primarios. Algunas propiedades de estos trampones se analizan en otros textos[13]. Advierta que los tampones del NIST se describen según sus concentraciones de molalidad (moles de soluto por kilogramo de solvente) en cuanto a la exactitud y precisión de su preparación. Para uso general, los tampones se pueden preparar con reactivos de laboratorio, de bajo coste relativo; pero para investigaciones más precisas es posible adquirir tampones certificados en el NIST.

Debe resaltarse que la importancia de la definición operacional del pH es que proporciona una escala coherente para determinar la acidez o alcalinidad. Sin embargo, no puede esperarse que los valores medidos de pH den una idea detallada de la composición de la disolución, que sea totalmente compatible con la teoría de disoluciones. Esta incertidumbre se deriva de la incapacidad fundamental para medir la actividad de un solo ion. En otras palabras, la definición operacional del pH no arroja el valor exacto de pH según se define con la ecuación

$$pH = -\log \gamma_{H^+}[H^+]$$

21G VALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS

Una **valoración potenciométrica** consiste en medir el potencial de un electrodo indicador apropiado en función del volumen de valorante. La información que proporciona la valoración potenciométrica no es la misma que la que se obtiene con una medida potenciométrica directa. Por ejemplo, la medida directa de disoluciones 0.100 M de ácidos clorhídrico y acético revelaría concentraciones de iones hidrógeno sustantivamente distintas, ya que el segundo de los ácidos se disocia sólo de manera parcial. Sin embargo, la valoración potenciométrica de volúmenes iguales de los dos ácidos requeriría la misma cantidad de base patrón, ya que ambos solutos tienen el mismo número de protones valorables.

Las valoraciones potenciométricas aportan datos más fiables que los obtenidos en las valoraciones que usan indicadores químicos, además de ser especialmente útiles para disoluciones coloreadas o turbias y para detectar la presencia de especies insospechadas. Las valoraciones potenciométricas se han automatizado de diversas formas, y se venden comercialmente valoradores de diversos fabricantes. Sin embargo, las valoraciones potenciométricas manuales tienen la desventaja de requerir más tiempo que las de indicadores.

[13] R. G. Bates, *Determination of pH*, 2.ª ed., Capítulo 4. Nueva York: Wiley, 1973.

Las valoraciones potenciométricas poseen ventajas adicionales sobre la potenciometría directa. Las medidas basadas en el volumen de valorante producen un *cambio* rápido del potencial cerca del punto de equivalencia, de modo que las valoraciones potenciométricas no dependan de la medida de valores absolutos de E_{celda}. Esto hace que la valoración esté relativamente exenta de las incertidumbres del potencial de unión, ya que éste permanece prácticamente constante durante la valoración. Sin embargo, la valoración depende mucho de la disponibilidad de un valorante cuya concentración se conozca con exactitud. El potenciómetro simplemente indica el punto final y en este sentido su comportamiento es idéntico al de un indicador químico. Los problemas derivados de fallos en los electrodos o del empleo de electrodos cuya respuesta no sea estrictamente nernstiana no son tan graves cuando el sistema de electrodos se emplea en el seguimiento de una valoración. Asimismo, tampoco resulta necesario conocer con exactitud potencial del electrodo de referencia. Otra ventaja de la valoración es que el resultado es la concentración del analito, pese a que el electrodo responda a la actividad. Por tanto, los efectos de la fuerza iónica no son importantes en el procedimiento de valoración.

◀ Existen diversas marcas comerciales de analizadores automáticos que llevan a cabo valoraciones potenciométricas. El funcionamiento es muy sencillo, consiste en añadir la muestra y apretar un botón del analizador para iniciar la valoración. El aparato añade reactivos valorantes, registra el potencial en relación al volumen y analiza los datos para determinar la concentración de la disolución desconocida. Una fotografía de este aparato se muestra al comienzo del Capítulo 14.

Las Figuras 21.18 y 21.20 ilustran un dispositivo típico para valoraciones potenciométricas manuales. Su uso implica medir y registrar el potencial de celda (en milivoltios o unidades de pH, según resulte apropiado) después de cada adición del reactivo. El valorante se agrega en grandes incrementos durante la fase inicial de la valoración, incrementos que son cada vez menores conforme se acerca el punto final (según lo indican los cambios de mayor cuantía en la respuesta por volumen unitario).

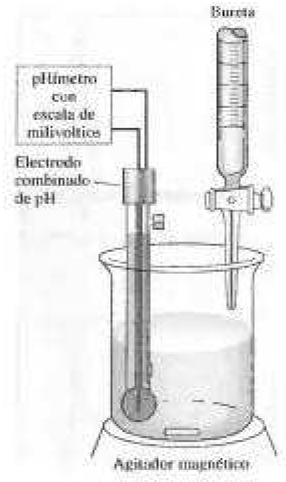


Figura 21.20. Aparato de valoración potenciométrica.

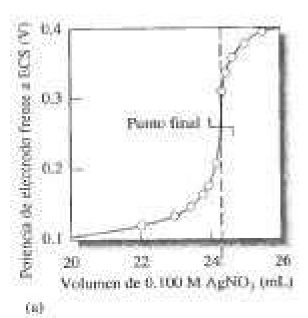
21G.1. Detección del punto final

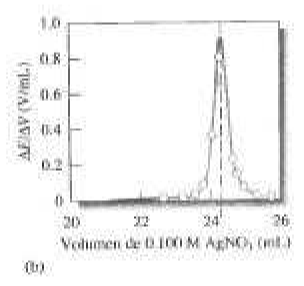
Pueden usarse varios métodos para determinar el punto final de una valoración potenciométrica. El más directo consiste en una gráfica directa del potencial en función del volumen de reactivo. En la Figura 21.21a se representan gráficamente los datos

TABLA 21.4

Datos de valoración potenciométrica de 2.433 mmol de cloro con 0.1000 M de nitrato de plata

Volumen de $AgNO_3$, mL	E frente a ECS, V	$\Delta E/\Delta V$, V/mL	$\Delta^2E/\Delta V^2$, V²/mL²
5.00	0.062		
15.00	0.085	0.002	
20.00	0.107	0.004	
22.00	0.123	0.008	
23.00	0.138	0.015	
23.50	0.146	0.016	
23.80	0.161	0.050	
24.00	0.174	0.065	
24.10	0.183	0.09	
24.20	0.194	0.11	2.8
24.30	0.233	0.39	4.4
24.40	0.316	0.83	−5.9
24.50	0.340	0.24	−1.3
24.60	0.351	0.11	−0.4
24.70	0.358	0.07	
25.00	0.373	0.050	
25.50	0.385	0.024	
26.00	0.396	0.022	
28.00	0.426	0.015	





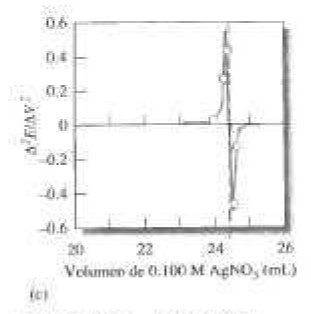


Figura 21.21. Valoración de 2.433 mmol de iones cloruro con 0.1000 M de nitrato de plata. (a) Curva de valoración; (b) curva de la primera derivada; (c) curva de la segunda derivada.

de la Tabla 21.4, se estima visualmente el punto de inflexión en la parte casi vertical de la curva y se lo escoge como punto final.

El segundo enfoque para detectar el punto final es calcular el cambio de potencial por volumen unitario de valorante (es decir, $\Delta E/\Delta V$), lo cual equivale a estimar la primera derivada numérica de la curva de valoración. Una gráfica de los datos de la primera derivada (columna 3 de la Tabla 21.4) en función del volumen medio V produce una curva con un máximo que corresponde al punto de inflexión, como se muestra en la Figura 21.21b. Alternativamente, esta proporción se puede evaluar durante la valoración y registrarse en lugar del potencial. En la gráfica se observa que el máximo ocurre con casi 24.30 mL de valorante. Si la curva de valoración es simétrica, el punto de pendiente máxima coincide con el de equivalencia. En el caso de curvas de valoración asimétricas, que ocurren en semirreacciones de valorante y analito que tienen un número distinto de electrones, hay un pequeño error de valoración cuando se usa el punto de pendiente máxima.

La Figura 21.21c muestra que la segunda derivada de los datos cambia de signo en el punto de inflexión. Ese cambio se usa como señal analítica en algunos valoradores automáticos. El punto en el que la segunda derivada cruza el cero es el punto de inflexión, que se toma como punto final de la valoración y se puede localizar de manera muy precisa.

Todos los métodos de detección del punto final analizados en los párrafos precedentes se basan en el supuesto de que la curva de valoración es simétrica en torno al punto de equivalencia y que la inflexión en la curva corresponde a ese punto. Este supuesto es válido si el valorante y analito reaccionan en proporción 1:1 y la reacción del electrodo es reversible. Muchas reacciones de oxidación/reducción, como la de hierro(II) con permanganato, no ocurren en proporción equimolar. Pese a ello, las curvas de valoración suelen ser tan pronunciadas en el punto final que se introduce una error mínimo al suponer que son simétricas.

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 7 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se representan gráficamente la primera y segunda derivadas de una curva de valoración ácido-base para determinar más adecuadamente el punto final de la valoración. Se usa una gráfica de combinación que muestra simultáneamente el pH frente a las curvas de volumen y de la segunda derivada. Por último, se explora un método gráfico alternativo, llamado gráfica de Gran, para localizar el punto final mediante un procedimiento de regresión lineal.

21G.2. Valoraciones de formación de complejos

Tanto los electrodos metálicos como los de membrana se han empleado para detectar el punto final en valoraciones potenciométricas de formación de complejos. Los electrodos de mercurio son útiles para valoraciones con EDTA de cationes que forman complejos menos estables que el HgY^{2-}. Véase en la Sección 21D.1 las semirreacciones correspondientes y la Ecuación 21.5 para la expresión de Nernst que describe el comportamiento del electrodo. Diversos fabricantes producen electrodos de gota de mercurio y de película fina de mercurio apropiados para valoraciones con EDTA. Como en todos los casos en los que se use mercurio en experimentos de este tipo, deben tomarse todas las precauciones necesarias para no derramarlo, además de que se almacene en una caperuza bien ventilada o un pocillo especial, para eliminar los vapores tóxicos del metal líquido. Lea la hoja de datos de seguridad de materiales del mercurio antes de trabajar con él y siga todos los procedimientos de seguridad indicados.

21G.3. Valoraciones de neutralización

Las curvas de neutralización experimentales se aproximan mucho a las teóricas descritas en los Capítulos 14 y 15. Es usual que las curvas experimentales estén algo desplazadas respecto de las teóricas en el eje del pH, ya que en su deducción se usan concentraciones, no actividades. Este desplazamiento tiene un efecto mínimo en la determinación de los puntos finales, de modo que las valoraciones potenciométricas de neutralización son muy útiles en el análisis de mezclas de ácidos o de ácidos polipróticos. Lo mismo es aplicable al caso de las bases.

Determinación de constantes de disociación

A partir de curvas de valoración potenciométricas puede estimarse un valor numérico aproximado de la constante de disociación de un ácido o base débil. Dicho valor se calcula a partir del pH en cualquier punto de la curva, si bien un punto muy apropiado es el de semivaloración. En este punto de la curva

$$[HA] \approx [A^-]$$

Por lo tanto,

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cancel{[A^-]}}{\cancel{[HA]}} = [H_3O^+]$$

$$pK_a = pH$$

Es importante advertir que el uso de concentraciones en lugar de actividades puede hacer que el valor de K_a difiera de su valor bibliográfico en un factor de 2 o más. Una forma más correcta de la constante de disociación de HA es

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{a_{H_3O^+}\gamma_{A^-}\cancel{[A^-]}}{\gamma_{HA}\cancel{[HA]}} = \frac{a_{H_3O^+}\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \tag{21.27}$$

Puesto que el electrodo de vidrio permite obtener una buena aproximación de $a_{H_3O^+}$, el valor medido de K_a difiere del termodinámico en los dos coeficientes de actividad. El coeficiente en el denominador de la Ecuación 21.27 no cambia significativamente conforme aumenta la fuerza iónica, ya que HA es una especie neutra. El coeficiente de actividad de A^-, por otra parte, disminuye al incrementarse la concentración del electrolito. Ello significa que la actividad del ion hidrógeno observada debe ser numéricamente mayor que la constante de disociación termodinámica.

EJEMPLO 21.2

En la determinación de K_1 y K_2 a partir de los datos de valoración, se obtienen medidas cuidadosas de pH tras agregar 0.5-1.5 mol de álcali por cada mol de ácido. Después, puede suponerse que las actividades del ion hidrógeno calculadas a partir de estos datos son idénticas a las constantes de disociación que interesan. Calcule el error relativo en que se incurre con tal supuesto si la fuerza iónica es

(continúa)

0.1 en todo el tiempo de medida. (Según el Apéndice 3, K_1 y K_2 son 7.11×10^{-3} y 6.34×10^{-8}, respectivamente, para H_3PO_4.)

Al reordenar la Ecuación 21.27, se tiene

$$K_a(\text{exponencial}) = a_{H_3O^+} = K\left(\frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}}\right)$$

El coeficiente de actividad de H_3PO_4 es casi igual a la unidad, ya que el ácido libre no tiene carga. En la Tabla 10.1, se observa que el coeficiente de actividad de $H_2PO_4^-$ es 0.78, y el de HPO_4^{2-}, de 0.36. Al sustituir estos valores en las ecuaciones para K_1 y K_2, se observa que

$$K_1(\text{exponencial}) = 7.11 \times 10^{-3}\left(\frac{1.00}{0.78}\right) = 9.1 \times 10^{-3}$$

$$\text{error} = \frac{9.1 \times 10^{-3} - 7.11 \times 10^{-3}}{7.11 \times 10^{-3}} \times 100\% = 28\%$$

$$K_2(\text{exponencial}) = 6.34 \times 10^{-8}\left(\frac{0.78}{0.36}\right) = 1.37 \times 10^{-7}$$

$$\text{error} = \frac{1.37 \times 10^{-7} - 6.34 \times 10^{-8}}{6.34 \times 10^{-8}} \times 100\% = 116\%$$

Mediante una única valoración resulta posible identificar un ácido puro desconocido y determinar su masa equivalente (masa molar, si el ácido es monoprótico) y su constante de disociación.

21G.4. Valoraciones de oxidación/reducción

En las valoraciones potenciométricas de oxidación/reducción habitualmente se usa un electrodo indicador inerte de platino para detectar el punto final. En ocasiones, se recurre a otros metales inertes, como la plata, paladio, oro y mercurio. Es usual que se obtengan curvas de valoración similares a las mostradas en la Sección 19D, si bien es posible que estén desplazadas en el eje de potencial (vertical) como consecuencia de una alta fuerza iónica. El punto final se determina con los métodos descritos en las secciones precedentes de este capítulo.

21H DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Los valores numéricos de constantes de producto de solubilidad, de disociación y de formación se evalúan de una forma muy apropiada mediante la medida de los potenciales de celdas. Una ventaja importante de esta técnica es que se puede realizar la medida sin afectar de manera apreciable a los equilibrios que haya en la disolución. Por ejemplo, el potencial de un electrodo de plata en una disolución que contiene iones plata, iones cianuro y el complejo formado por ellos depende de las actividades de las tres especies. Puede medirse ese potencial con un paso de corriente

mínimo. Puesto que las actividades de los participantes no se modifican durante la medida, tampoco se ve alterada la posición del equilibrio:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$

EJEMPLO 21.3

Calcule la constante de formación K_f de $Ag(CN)_2^-$:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$

si la celda

$$\text{ECS} \| Ag(CN)_2^-(7.50 \times 10^{-3}\ M), CN^-(0.0250\ M) | Ag$$

desarrolla un potencial de −0.625 V.

Se procede como en ejemplos previos y se tiene

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0 = +0.799\ V$$

$$-0.625 = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{Ag^+} - 0.244$$

$$E_{Ag^+} = -0.625 + 0.244 = -0.381\ V$$

Después, se aplica la ecuación de Nernst para el electrodo de plata y se obtiene

$$-0.381 = 0.799 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

$$\log[Ag^+] = \frac{-0.381 - 0.799}{0.0592} = -19.93$$

$$[Ag^+] = 1.2 \times 10^{-20}$$

$$K_f = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = \frac{7.50 \times 10^{-3}}{(1.2 \times 10^{-20})(2.5 \times 10^{-2})^2}$$

$$= 1.0 \times 10^{21} \approx 1 \times 10^{21}$$

En teoría, todo sistema de electrodos en el que participen iones hidrógeno puede usarse para evaluar la constante de disociación de ácidos y bases.

EJEMPLO 21.4

Calcule la constante de disociación K_{HP} del ácido débil HP si la celda:

$$\text{ECS} \| HP(0.010\ M), NaP(0.040\ M) | Pt, H_2\ (1.00\ atm)$$

desarrolla un potencial de −0.591 V.

(continúa)

El diagrama de esta celda indica que el electrodo de calomelanos saturado es el izquierdo. Así pues,

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo} = E_{derecho} - 0.244 = -0.591 \text{ V}$$

$$E_{derecho} = -0.591 + 0.244 = -0.347 \text{ V}$$

Después, se aplica la ecuación de Nernst para el electrodo de hidrógeno y se tiene

$$-0.347 = 0.000 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1.00}{[H_3O^+]^2}$$

$$= 0.000 - \frac{2 \times 0.0592}{2} \log[H_3O^+]$$

$$\log[H_3O^+] = \frac{-0.347 - 0.000}{0.0592} = -5.86$$

$$[H_3O^+] = 1.38 \times 10^{-6}$$

Sustituyendo este valor de la concentración de iones hidronio y las concentraciones del ácido débil y de su base conjugada en la expresión de la constante de disociación, se obtiene

$$K_{HP} = \frac{[H_3O^+][P^-]}{HP} = \frac{(1.38 \times 10^{-6})(0.040)}{0.010} = 5.5 \times 10^{-6}$$

TAREAS EN LA RED

Utilice un buscador de Internet, como Google, para localizar sitios dedicados a valoradores potenciométricos. Esa búsqueda le llevará a compañías como Spectralab, Analyticon, Fox Scientific, Brinkmann, Metrohm, Mettler-Toledo y Thermo Electron. Navegue a uno o dos de esos sitios y explore los tipos de valoradores disponibles comercialmente. En sitios de dos fabricantes distintos, encuentre notas de aplicación o boletines para determinar dos analitos mediante valoración potenciométrica. En relación con cada uno, mencione el analito, los instrumentos y reactivos necesarios para la determinación, y la exactitud y precisión esperadas de los resultados. Describa el análisis químico detallado subyacente a cada determinación y el procedimiento experimental.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

21.1. Describa o defina brevemente
- *(a) electrodo indicador.
- (b) electrodo de referencia.
- *(c) electrodo de primera especie.
- (d) electrodo de segunda especie.

21.2. Describa o defina brevemente
- *(a) potencial de unión líquida.
- (b) potencial límite.
- (c) potencial de asimetría.

*21.3. Describa de qué manera un electrodo de mercurio funcionaría como
- (a) electrodo de la primera especie para mercurio(II).
- (b) electrodo de la segunda especie para el EDTA.

21.4. ¿Qué es el comportamiento nernstiano de un electrodo indicador?

*21.5. Describa de qué depende el pH en un electrodo de membrana de vidrio.

21.6. ¿Por qué es necesario que el vidrio en la membrana de un electrodo sensible al pH sea apreciablemente higroscópico?

*21.7. Enumere varias fuentes de incertidumbre en las medidas de pH con un sistema de electrodos de vidrio/calomelanos.

21.8. ¿Qué factor experimental restringe el número de cifras significativas en la respuesta de un electrodo de membrana?

*21.9. Describa el error alcalino en la medida del pH. ¿En qué circunstancias es apreciable este error? ¿De qué manera afecta a los datos del pH?

21.10. ¿En qué difiere una sonda sensible a gases de otros electrodos de membrana?

21.11. Indique la fuente de
*(a) potencial de asimetría en un electrodo de membrana.
(b) potencial límite en un electrodo de membrana.
*(c) potencial de unión en un sistema de electrodos de vidrio/calomelanos.
(d) potencial de un electrodo de membrana cristalino usado para determinar la concentración de F^-.

*21.12. ¿En qué difiere la información obtenida con la medida potenciométrica directa del pH y la que se deriva de una valoración potenciométrica ácido-base?

21.13. Mencione varias ventajas de una valoración potenciométrica sobre una medida potenciométrica directa.

21.14. ¿Qué es la «definición operacional» del pH? ¿Por qué se emplea?

*21.15. (a) Calcule E^0 para el proceso

$$AgIO_3(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + IO_3^-$$

(b) Use la notación abreviada para describir una celda consistente en un electrodo de referencia de calomelanos saturado y uno indicador de plata que pudiera usarse para medir pIO_3.
(c) Desarrolle una ecuación que relacione el potencial de la celda del párrafo anterior con pIO_3.
(d) Calcule pIO_3 si la celda del párrafo anterior tiene un potencial de 0.294 V.

21.16. (a) Calcule E^0 para el proceso

$$PbI_2(s) + e^- \rightleftharpoons Pb(s) + 2I^-$$

(b) Use la notación abreviada para describir una celda consistente en electrodos de referencia de calomelanos saturado e indicador de plomo que podría usarse para la medida de pI.
(c) Genere un ecuación que relacione el potencial de esta celda con pI.
(d) Calcule pI si esta celda tiene potencial de −0.348 V.

21.17. Use la notación abreviada para describir una celda consistente en un electrodo de referencia de calomelanos saturado y otro indicador de plata para la medida de
(a) pSCN.
*(b) pI.
(c) pSO_3.
*(d) pPO_4.

21.18. Genere una ecuación que relacione pAnión con E_{celda} para cada celda del Problema 21.17. (K_{ps} es 1.5×10^{-14} para Ag_2SO_3 y 1.3×10^{-20} para Ag_3PO_4.)

21.19. Calcule
*(a) pSCN si la celda del Problema 21.17a tiene potencial de 0.94 V.
(b) pI si la celda del Problema 21.17b tiene potencial de −211 mV.
*(c) pSO_3 si la celda del Problema 21.17c tiene potencial de 267 mV.
(d) pPO_4 si la celda del Problema 21.17d tiene potencial de 0.244 V.

*21.20. La celda

$$ECS \| Ag_2CrO_4(sat.), CrO_4^{2-}(x\ M) | Ag$$

se usa para la determinación de $pCrO_4$. Calcule este valor cuando el potencial de la celda es 0.336 V.

*21.21. La celda

$$ECS \| H^+ (a = x) | \text{electrodo de vidrio}$$

tiene un potencial de 0.2094 V cuando la disolución del compartimiento derecho es un tampón con pH 4.006. Se obtienen los potenciales siguientes al sustituir el tampón por disoluciones desconocidas: (a) −0.2910 V y (b) +0.2011 V. Calcule el pH y actividad del ion hidrógeno de cada disolución desconocida. (c) En el supuesto de una incertidumbre de 0.002 V en el potencial de unión, ¿cuál es el intervalo de actividades del ion hidrógeno en la cual podría esperarse que se encuentre el valor verdadero?

*21.22. Una muestra de 0.5788 g de un ácido orgánico purificado se disuelve en agua si se somete a una valoración potenciométrica. La gráfica de los datos revela un único punto final después de la adición de 23.29 mL de 0.0994 M NaOH. Calcule la masa molecular del ácido.

21.23. Calcule el potencial de un electrodo indicador de plata frente al electrodo estándar de calomelanos des-

pués de adicionar a 50.00 mL de 0.0800 M KseCN, 5.00, 15.00, 25.00, 30.00, 35.00, 39.00, 39.50, 36.60, 39.70, 39.80, 39.90, 39.95, 39.99, 40.00, 40.01, 40.05, 40.10, 40.20, 40.30, 40.40, 40.50, 41.00, 45.00, 50.00, 55.00 y 70.00 mL de 0.1000 M $AgNO_3$. Obtenga una curva de valoración y una gráfica de la primera y segunda derivada de estos datos. (K_{ps} es 4.20×10^{-16} para AgSeCN.)

21.24. Una alícuota de 40.00 mL de 0.05000 M HNO_2 se diluye hasta 75.00 mL y se valora con 0.0800 M Ce^{4+}. El pH de la disolución se mantiene en 1.00 durante la valoración, y el potencial formal del sistema de cerio es de 1.44 V.

*(a) Calcule el potencial del electrodo indicador respecto del electrodo de referencia de calomelanos saturado después de la adición de 5.00, 10.00, 15.00, 25.00, 40.00, 49.00, 49.50, 49.60, 49.70, 49.80, 49.90, 49.95, 49.99, 50.00, 50.01, 50.05, 50.10, 50.20, 50.30, 50.40, 50.50, 51.00, 60.00, 75.00 y 90.00 mL de cerio(IV).

(b) Trace la curva de valoración de estos datos.

(c) Genere una curva para la primera y segunda derivada de estos datos. ¿Corresponde el volumen en el que la curva de la segunda derivada cruza el cero al punto de equivalencia teórico? ¿Por qué sí o por qué no?

21.25. La valoración del hierro(II) con permanganato genera una curva de valoración particularmente asimétrica, debida al diferente número de electrones que participan en las dos semirreacciones. Considere la valoración de 25.00 mL de 0.1 M hierro(II) con 0.1 M MnO_4^-. La concentración de H^+ se mantiene en 1.0 M durante la valoración. Use una hoja de cálculo para generar una curva de valoración teórica y una gráfica de la primera y segunda derivada. ¿Corresponden los puntos de inflexión obtenidos del máximo de la gráfica de la primera derivada o del cruce del cero en la gráfica de la segunda derivada al punto de equivalencia? Explique por qué sí o no.

***21.26.** La concentración de Na^+ de una disolución se determina por medida con un electrodo selectivo de iones sodio. El sistema de electrodos desarrolla un potencial de −0.2331 V cuando se sumerge en 10.0 mL de la disolución de concentración desconocida. Cambia a −0.1846 V después de agregar 1.00 mL de 2.00×10^{-2} M NaCl. Calcule la concentración de Na^+ de la disolución original.

21.27. La concentración de F^- de una disolución se determina por medida con un electrodo de membrana líquida. El sistema de electrodos desarrolla un potencial de 0.4965 cuando se sumerge en 25.00 mL de la muestra y de 0.4117 V después de añadir 2.00 mL de 5.45×10^{-2} M NaF. Calcule pF para la muestra.

21.28. Un electrodo selectivo para iones litio arroja los potenciales indicados en la tabla siguiente, para las disoluciones patrón de LiCl indicadas y tres muestras de concentración desconocida.

Disolución (a_{Li^+})	Potencial frente a ECS (mV)
0.100 M	+1.0
0.050 M	−30.0
0.010 M	−60.0
0.001 M	−138.0
Desconocida 1	−48.5
Desconocida 2	−75.3

(a) Trace una curva de calibrado del potencial del electrodo frente a log a_{Li^+} y determine si el electrodo se comporta según la ecuación de Nernst.

(b) Use un procedimiento de mínimos cuadrados lineal para determinar las concentraciones de las dos disoluciones desconocidas.

21.29. Se utiliza un electrodo de fluoruro para determinar la cantidad de flúor en muestras de agua potable. Los resultados de la tabla siguiente se obtienen para cuatro disoluciones patrón y dos desconocidas. Se usan condiciones constantes de fuerza iónica y pH.

Disolución que contiene F^-	Potencial contra ECS (mV)
5.00×10^{-4} M	0.02
1.00×10^{-4} M	41.4
5.00×10^{-5} M	61.5
1.00×10^{-5} M	100.2
Desconocida 1	38.9
Desconocida 2	55.3

(a) Prepare una curva de calibrado del potencial frente a log $[F^-]$. Determine si el sistema de electrodos tiene respuesta nernstiana.

(b) Determine la concentración de F^- en las dos muestras desconocidas por el procedimiento de mínimos cuadrados lineal.

21.30. Problema de alto grado de dificultad. En una investigación reciente, Ceresa, Pretsch y Bakker[14] estudiaron tres electrodos con selectividad iónica (ESI) para determinar las concentraciones de calcio. En los tres se usó la misma membrana, si bien difirieron en la composición de la disolución interna. El electrodo 1 fue un ESI convencional, con una disolución interna de 1.00×10^{-3} M $CaCl_2$ y 0.10 M NaCl. El electrodo 2 (baja actividad de Ca^{2+}) tenía una disolución interna con la misma concentración analítica de $CaCl_2$, si bien incluía 5.0×10^{-2} M EDTA ajustado a pH 9.0 con 6.0×10^{-2} M NaOH.

[14] A. Ceresa, E. Pretsch y E. Bakker, *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 2054.

Por último, el electrodo 3 (actividad alta de Ca^{2+}) tenía una disolución interna de 1.00 M $Ca(NO_3)_2$.

(a) Determine la concentración de Ca^{2+} en la disolución interna del electrodo 2.

(b) Determine la fuerza iónica de la disolución del electrodo 2.

(c) Use la ecuación de Debye-Hückel y determine la actividad de Ca^{2+} en el electrodo 2. Use 0.6 nm como valor α_X para Ca^{2+}.

(d) El electrodo 1 se usó en una celda con electrodo de referencia de calomelanos para medir disoluciones patrón de calcio con actividades en el intervalo de 0.001-1.00 × 10^{-9} M. Se obtuvieron los datos siguientes:

Actividad de Ca^{2+} (M)	Potencial de la celda (mV)
1.0×10^{-3}	93
1.0×10^{-4}	73
1.0×10^{-5}	37
1.0×10^{-6}	2
1.0×10^{-7}	−23
1.0×10^{-8}	−51
1.0×10^{-9}	−55

Prepare la gráfica del potencial de la celda frente a pCa y determine el valor de pCa en el que la gráfica se desvía significativamente de la linealidad. En cuanto a la parte lineal, determine la pendiente e intersección de la gráfica. ¿Obedece la gráfica a la Ecuación 21.24, como se esperaba?

(e) En relación con el electrodo 2, se obtuvieron los resultados siguientes:

Actividad de Ca^{2+}	Potencial de la celda (V)
1.0×10^{-3}	228
1.0×10^{-4}	190
1.0×10^{-5}	165
1.0×10^{-6}	139
5.6×10^{-7}	105
3.2×10^{-7}	63
1.8×10^{-7}	36
1.0×10^{-7}	23
1.0×10^{-8}	18
1.0×10^{-9}	17

Una vez más, prepare la gráfica del potencial de la celda frente a pCa y determine el intervalo de linealidad para el electrodo 2. Determine también la pendiente e intersección de la porción lineal. ¿Obedece el electrodo a la Ecuación 21.24 para actividades más altas de Ca^{2+}?

(f) Se dice que el electrodo 2 es súper-nernstiano con concentraciones de 10^{-7} a 10^{-6} M. ¿Por qué se usa ese término? Si tiene acceso a una biblioteca con suscripción a *Analytical Chemistry* o a dicha revista en Internet, lea el artículo mencionado al principio de este problema. Se afirma que el electrodo tiene captación de Ca^{2+}. ¿Qué significa esto y cómo explicaría la respuesta?

(g) Se obtienen los resultados siguientes con el electrodo 3:

Actividad de Ca^{2+} (M)	Potencial de la celda (mV)
1.0×10^{-3}	175
1.0×10^{-4}	150
1.0×10^{-5}	123
1.0×10^{-6}	88
1.0×10^{-7}	75
1.0×10^{-8}	72
1.0×10^{-9}	71

Elabore la gráfica del potencial de la celda frente a pCa y determine el intervalo de linealidad. De nuevo, determine la pendiente e intersección. ¿Obedece el electrodo a la Ecuación 21.24?

(h) Se dice que el electrodo 3 tiene liberación de Ca^{2+}. Explique el término a partir del artículo mencionado y describa cuál sería su explicación de la respuesta.

(i) ¿Brinda el artículo explicaciones alternativas de los resultados experimentales? En caso afirmativo, descríbalas.

CAPÍTULO 22

Electrólisis: electrogravimetría y culombimetría

La electrólisis se emplea abundantemente con fines comerciales para dotar de atractivos recubrimientos de metal a diversos objetos, tales como: parachoques de camión recubiertos de cromo; platería, que a menudo consiste en recubrimientos de plata; y joyería recubierta de metales preciosos por galvanoplastia (electrodepósito). Otro ejemplo de un objeto revestido por este método es el Oscar que aparece en la fotografía y que se otorga a los laureados con los Premios de la Academia. Cada Oscar mide 13.5 pulgadas de alto, sin incluir la base, y pesa 8.5 libras. La estatuilla se realiza rellenando a mano un molde de acero con britanium, una aleación de estaño, cobre y antimonio. A continuación, la figura es electrodepositada con cobre y se le aplica un recubrimiento electrolítico con níquel para sellar los poros del metal. Posteriormente la estatuilla recibe un chapado de plata, la cual adhiere bien el oro. Por último, después de pulirla, la estatuilla se recubre con oro de 24 quilates mediante electrodeposición y se le proporciona un acabado con laca secada al horno. La cantidad de oro depositada sobre el Oscar se podría determinar pesando la estatuilla antes y después del paso final de electrólisis. Esa técnica, llamada electrogravimetría, es uno de los temas de este capítulo. Otra opción sería calcular la corriente empleada durante el proceso de electrodeposición y hallar la cantidad total de carga requerida para recubrir el Oscar. El número de moles de electrones necesarios se podría usar entonces para calcular la masa del oro depositado. Este método, conocido como culombimetría, es otro de los temas de este capítulo.



Sue Ogrocki/Reuters/Corbis

En este capítulo se describen dos métodos electroanalíticos relacionados: la electrogravimetría y la culombimetría[1]*. A diferencia de los métodos potenciométricos descritos en los Capítulos 18 a 21, los métodos que aquí se describen son electrolíticos, en los que hay una corriente neta y una reacción de celda neta. La electrogravimetría y la culombimetría son métodos relacionados en los cuales la electrólisis se lleva a cabo durante un periodo de tiempo suficiente para asegurar la oxidación o reducción completa de la sustancia a analizar hasta que ésta forma un producto de composición conocida. En la electrogravimetría, el fin es la determinación de la cantidad de analito presente mediante su conversión electrolítica en un producto que se deposita y se pesa en uno de los electrodos. En los procedimientos culombimétricos, la cantidad del analito se determina midiendo la cantidad de carga eléctrica necesaria para convertirlo totalmente en el producto.*

La electrogravimetría y la culombimetría son moderadamente sensibles y se cuentan entre las técnicas más exactas y precisas disponibles para los químicos. Al igual que las técnicas gravimétricas analizadas en el Capítulo 12, la electrogravimetría no requiere una calibración preliminar frente a patrones químicos, puesto que la re-

◄ La electrogravimetría y la culombimetría ofrecen habitualmente precisiones de partes por millón.

[1] Para más información relacionada con los métodos de este capítulo, véanse A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2.ª ed., Cap. 11. Nueva York: Wiley, 2001; J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 14, pp. 14.93-14.133. Nueva York: McGraw-Hill, 1995.



André Marie Ampère (1775-1836), matemático y físico francés, fue el primero en aplicar las matemáticas al estudio de la corriente eléctrica. De acuerdo con las definiciones de Benjamin Franklin sobre la carga positiva y negativa, Ampère definió que una corriente positiva es la dirección de un flujo de carga positiva. Aunque ahora sabemos que son los electrones negativos los que llevan la corriente en los metales, la definición de Ampère ha perdurado hasta el presente. La unidad de corriente, el amperio, recibió ese nombre en su honor.

lación funcional entre la cantidad medida y la concentración del analito se pueden deducir de datos teóricos y de la masa atómica.

Puesto que previamente no se ha considerado qué sucede cuando hay corriente en una celda electroquímica, se empezará por analizarlo. Después se estudiarán con más detalle los métodos electrolíticos. Los métodos voltamétricos descritos en el Capítulo 23 también requieren una corriente neta en la celda pero usan áreas de electrodo tan pequeñas que no ocurren cambios apreciables en la concentración total.

22A EFECTO DE LA CORRIENTE SOBRE EL POTENCIAL DE CELDA

Cuando hay una corriente neta en una celda electroquímica, el potencial medido a través de los dos electrodos ya no es simplemente la diferencia entre los dos potenciales de electrodos como se calculó a partir de la ecuación de Nernst. Cuando la corriente está presente, se deben considerar dos fenómenos adicionales: la **caída de *IR*** y la **polarización**. Debido a estos fenómenos, para hacer funcionar una celda electrolítica se requieren potenciales mayores que los potenciales termodinámicos. Cuando en una celda galvánica tienen lugar la caída de *IR* y la polarización, los potenciales resultantes que se desarrollan son más pequeños que los que se predijeron.

Examinemos ahora estos dos fenómenos en detalle. Como ejemplo considere la siguiente celda electrolítica para la determinación, por electrogravimetría o culombimetría, de cadmio(II) en disoluciones de ácido clorhídrico.

$$\text{Ag}|\text{AgCl}(s), \text{Cl}^- (0.200\ \text{M}), \text{Cd}^{2+} (0.00500\ \text{M})|\text{Cd}$$

Se pueden usar celdas similares para determinar Cu(II) y Zn(II) en disolución ácida. En esta celda, el electrodo de la derecha es un electrodo de metal que ha sido recubierto con una capa de cadmio. Dado que es en este electrodo donde tiene lugar la reducción de los iones Cd^{2+}, este **electrodo de trabajo** funciona como un cátodo. A la izquierda se encuentra un electrodo de plata/cloruro de plata cuyo potencial de electrodo permanece más o menos constante durante el análisis. El electrodo de la izquierda es entonces el **electrodo de referencia**. Observe que éste es un ejemplo de una celda sin unión líquida. Como se mostró en el Ejemplo 22.1, tal como está escrita, esta celda tiene un potencial termodinámico de −0.734 V. Aquí, el signo negativo del potencial de celda indica que la reacción espontánea no es la reducción del Cd^{2+} a la derecha y la oxidación de Ag a la izquierda. Para reducir Cd^{2+} a Cd, debemos construir una celda electrolítica y *aplicar* un potencial que sea más negativo que −0.734 V. Dicha celda aparece en la Figura 22.1a. Con esta celda, forzamos al electrodo de Cd a ser el cátodo de forma que la reacción neta mostrada en la Ecuación 22.1 ocurra de izquierda a derecha.

$$\text{Cd}^{2+} + 2\text{Ag}(s) + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s) + 2\text{AgCl}(s) \qquad (22.1)$$

Observe que esta celda es reversible, por lo que, en ausencia de una fuente de voltaje externa como la que se muestra en la figura, la reacción de celda espontánea es de derecha a izquierda hacia la oxidación del Cd(*s*) a Cd^{2+}. Si se permite que ocurra la reacción espontánea mediante un cortocircuito de la celda galvánica, el electrodo de Cd es entonces el ánodo.

La **corriente** es la velocidad del flujo de carga en un circuito o disolución. Un amperio de corriente es una velocidad de flujo de carga de un culombio por segundo (1 A = 1 C/s).
El **voltaje**, o diferencia de potencial eléctrica, es la energía potencial que resulta de la separación de cargas. Un voltio de potencial eléctrico resulta cuando es necesario un julio de energía potencial para separar un culombio de carga (1 V = 1 J/C).

► Ley de Ohm: $E = IR$ o $I = E/R$. Las unidades de resistencia son los ohmios (Ω). Un ohmio es igual a un voltio por amperio. Por lo tanto, el producto IR tiene como unidades amperios × voltio/amperio = voltio.

22A.1. Potencial óhmico; caída de *IR*

Al igual que los conductores metálicos, las celdas electroquímicas ofrecen resistencia al flujo de carga. La ley de Ohm describe el efecto de esta resistencia sobre la

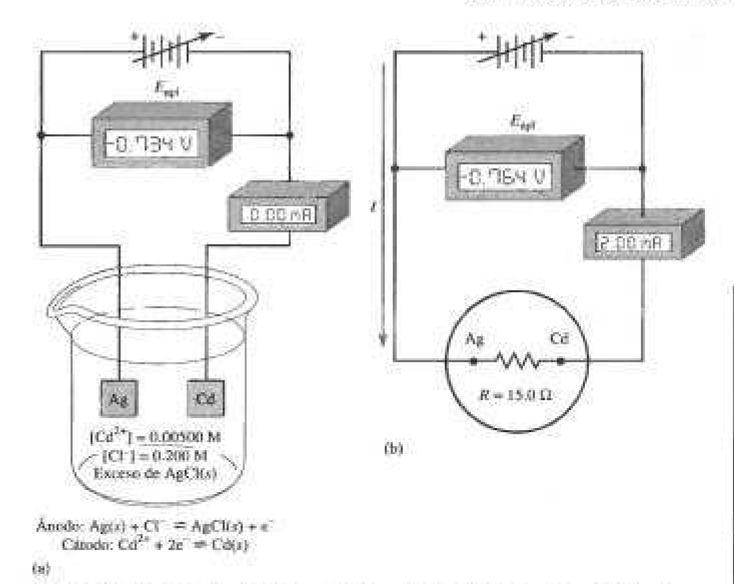


Figura 22.1. Una celda electrolítica para determinar Cd^{2+}. (a) Corriente = 0.00 mA. (b) Esquema de una celda en (a) con resistencia interna de celda representada por una resistencia de 15.0 Ω y $E_{aplicado}$ incrementado para dar una corriente de 2.00 mA.

La **corriente continua** (cc) es la corriente que siempre va en una dirección; es unidireccional. La dirección de la **corriente alterna** (ca) se invierte periódicamente. También podemos hablar de fuentes de voltaje que son unidireccionales (cc) o polaridad alterna (ca). Los términos ca y cc también se usan para describir suministros de energía, circuitos y componentes diseñados para operar en forma alterna o unipolar, respectivamente. Las fuentes de voltaje cc habitualmente tienen indicadas las polaridades con símbolos en la batería con + y −, como se muestra en la Figura 22.1. Una flecha a través de la batería indica que el voltaje de la fuente es variable y que se puede cambiar a otro valor de cc.

magnitud de la corriente en la celda. Al producto de la resistencia R de una celda en ohmios (Ω) y la corriente I en amperios (A) se lo denomina potencial óhmico o caída de IR de la celda. En la Figura 22.1b se ha usado una resistencia R para representar la resistencia de la celda en la Figura 22.1a. Para generar una corriente de I amperios en esta celda, se ha aplicado un potencial que es IR voltios más negativo que el potencial termodinámico de la celda, $E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo}$. O sea,

$$E_{aplicado} = E_{celda} - IR \qquad (22.2)$$

Generalmente se trata de minimizar la caída de IR en la celda teniendo una resistencia de celda muy pequeña (fuerza iónica alta) o bien usando una **celda de tres electrodos especial** (véase la Sección 22C.2), en la cual la corriente pasa entre el electrodo de trabajo y un **electrodo auxiliar**, o **contra-electrodo**. Con este dispositivo, solamente pasa una pequeña corriente entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, con lo que se minimiza la caída de IR.

EJEMPLO 22.1

La siguiente celda se ha usado para la determinación de cadmio en presencia de iones cloruro tanto por electrogravimetría como por culombimetría.

$$Ag|AgCl(s), Cl^-(0.200\ M), Cd^{2+}(0.00500\ M)|Cd$$

Calcule el potencial que (a) se debe aplicar para evitar que genere corriente en la celda cuando se conecten los dos electrodos y (b) se debe aplicar para originar

(continúa)

una corriente electrolítica que alcance 2.00 mA. Suponga que la resistencia interna de la celda es 15.0 Ω.

(a) En el Apéndice 5, se hallan los siguientes potenciales de reducción estándar:

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad E^0 = -0.403\ V$$
$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^0 = 0.222\ V$$

El potencial del electrodo de cadmio es

$$E_{\text{derecha}} = -0.403 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{0.00500} = -0.471\ V$$

y el del electrodo de plata es

$$E_{\text{izquierda}} = 0.222 - 0.0592\log(0.200) = 0.263\ V$$

Como la corriente ha de ser de 0.00 mA, a partir de la Ecuación 22.2 se tiene

$$E_{\text{aplicado}} = E_{\text{celda}} = E_{\text{derecho}} - E_{\text{izquierdo}}$$
$$= -0.471 - 0.263 = -0.734\ V$$

Por lo tanto, para evitar el paso de corriente en esta celda sería necesario aplicar un voltaje de -0.734 V, como muestra la Figura 22.1a. Observe que para obtener una corriente de 0.00 mA, el voltaje aplicado debe coincidir exactamente con el potencial de celda galvánica. Esto es la base de la precisión de la medida por comparación del valor cero del potencial de celda galvánica. Se usa una fuente de voltaje estándar variable como voltaje aplicado y se ajusta su salida hasta que se obtiene una corriente de 0.00 mA, indicado por un medidor de corriente muy sensible llamado galvanómetro. En este *punto nulo*, el voltaje estándar se lee en el voltímetro para obtener el valor de E_{celda}. Puesto que no hay corriente en el punto nulo, este tipo de medida de voltaje evita el error de carga tratado en la Sección 21E.

(b) Para calcular el potencial aplicado necesario para generar una corriente de 2.00 mA, o 2.00×10^{-3} A, se sustituye en la Ecuación 22.2 para obtener

$$E_{\text{aplicado}} = E_{\text{celda}} - IR$$
$$= -0.734 - 2.00 \times 10^{-3}\ A \times 15\ \Omega$$
$$= -0.734 - 0.030 = -0.764\ V$$

Por lo tanto, para obtener una corriente de 2.00 mA, como se muestra en la Figura 22.1b, se requiere aplicar un potencial de -0.764 V.

22A.2. Efectos de la polarización

Si se resuelve la Ecuación 22.2 para una corriente I, se obtiene

$$I = \frac{E_{\text{celda}} - E_{\text{aplicado}}}{R} = -\frac{E_{\text{aplicado}}}{R} + \frac{E_{\text{celda}}}{R} \qquad (22.3)$$

Observe que una gráfica de la corriente que pasa en una celda electrolítica frente al potencial aplicado debería ser una línea recta con una pendiente igual a la inversa

negativa de la resistencia, $-1/R$, y una intersección igual a E_{celda}/R. Como se puede ver en la Figura 22.2, la gráfica sin duda es lineal para corrientes pequeñas. En este experimento, las medidas fueron hechas en un periodo de tiempo suficientemente breve de modo que ningún potencial de electrodo cambió significativamente como consecuencia de la reacción electrolítica. A medida que aumenta el voltaje aplicado, la corriente empieza a desviarse de la linealidad.

El término polarización se refiere a la desviación del potencial del electrodo del valor predicho por la ecuación de Nernst al paso de la corriente. Las celdas que exhiben un comportamiento no lineal a altas corrientes, están polarizadas, y el grado de polarización viene dado por un **sobrevoltaje**, o **sobrepotencial**, que se simboliza por Π en la figura. Observe que la polarización requiere la aplicación de un potencial mayor que el teórico para suministrar una corriente de la magnitud esperada. Por lo tanto, el sobrepotencial requerido para obtener una corriente de 7.00 mA en la celda electrolítica de la Figura 22.2, es aproximadamente −0.23 V. Para una celda electrolítica que tenga un sobrevoltaje, la Ecuación 22.2 se vuelve entonces

Polarización es la desviación del potencial de electrodo respecto del valor teórico que daría la ecuación de Nernst con el paso de corriente. **Sobrevoltaje** es la diferencia de potencial entre el potencial de celda teórico a partir de la Ecuación 22.2 y el potencial de celda real a un nivel dado de corriente.

$$E_{aplicado} = E_{celda} - IR - \Pi \quad (22.4)$$

La polarización del electrodo es un fenómeno que puede afectar a uno o a ambos electrodos de la celda. El grado de polarización de un electrodo varía ampliamente. En algunos casos, se aproxima a cero, pero en otros puede ser tan grande que la corriente de la celda se haga independiente del potencial. En esta circunstancia, se dice que la polarización es completa. El fenómeno de polarización se puede dividir en dos categorías: **polarización por concentración** y **polarización cinética**.

◄ Entre los factores que influyen en la polarización se incluyen (1) el tamaño, forma y composición del electrodo; (2) la composición de la disolución electrolítica; (3) la temperatura y la velocidad de agitación; (4) el nivel de corriente; y (5) el estado físico de las especies que participan en la reacción de la celda.

Polarización por concentración

La polarización por concentración ocurre debido a la velocidad finita de la transferencia de masa de la disolución a la superficie del electrodo. La transferencia de electrones entre una especie reactiva en una disolución y un electrodo puede ocurrir solamente desde la región de la interfase inmediatamente adyacente a la superficie del electrodo; esta región mide solamente una fracción de nanómetro de espesor y con-

Transferencia de masa es el movimiento del material, como pueden ser los iones, de un lugar a otro.

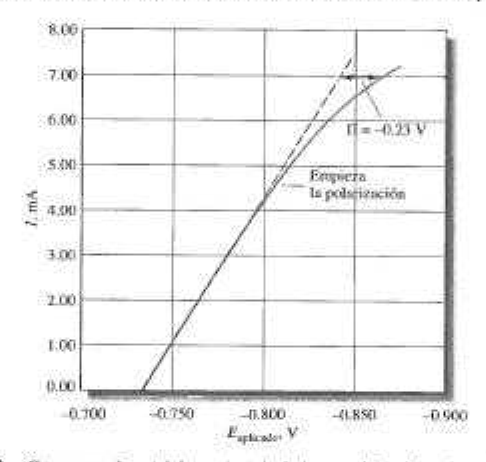


Figura 22.2. Curva experimental de corriente/voltaje para el funcionamiento de la celda mostrada en la Figura 22.1. La línea discontinua es la curva teórica suponiendo que no hay polarización. El sobrevoltaje Π es la diferencia de potencial entre la curva teórica y la experimental.

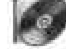
tiene un número limitado de iones o moléculas reactivas. Para que haya una corriente continua en una celda, la región de la interfase debe renovarse continuamente con reactivo que proviene del seno de la disolución. Es decir, a medida que se consuman los iones o moléculas por la reacción electroquímica, deben transportarse más iones o moléculas hacia la capa superficial a una velocidad suficiente para mantener la corriente. Por ejemplo, para tener una corriente de 2.0 mA en la celda descrita en la Figura 22.1b, es necesario transportar iones de cadmio a la superficie del cátodo a una velocidad de aproximadamente 1×10^{-8} mol/s o 6×10^{15} iones de cadmio por segundo. De forma similar, los iones de plata deben ser eliminados de la superficie del ánodo a una velocidad de 2×10^{-8} mol/s[2].

La polarización por concentración ocurre cuando las especies de los reactivos no llegan a la superficie del electrodo o cuando las especies de producto no abandonan la superficie del electrodo lo suficientemente rápido para mantener la corriente deseada. Cuando esto ocurre, la corriente se limita a valores menores que los que se predijeron según la Ecuación 22.2.

► Los reactivos son transportados hacia un electrodo y los productos se alejan de él por (1) difusión, (2) migración y (3) convección.

Los reactivos son transportados a la superficie de un electrodo por tres mecanismos: (1) *difusión*, (2) *migración* y (3) *convección*. Los productos son eliminados de la superficie del electrodo por estos mismos mecanismos.

La difusión es el movimiento de una especie bajo la influencia de un gradiente de concentración. Es el proceso que hace que los iones o moléculas se muevan de una parte más concentrada de una disolución hacia una región más diluida.



Simulación en el CD-ROM: Difusión de especies activas redox como función de la distancia a la superficie del electrodo.

Difusión Cuando hay una diferencia de concentración entre dos regiones de una disolución, los iones o moléculas se mueven desde la región más concentrada a la más diluida. Este proceso se llama **difusión** y conduce finalmente a la desaparición del gradiente de concentración. La velocidad de difusión es directamente propor-

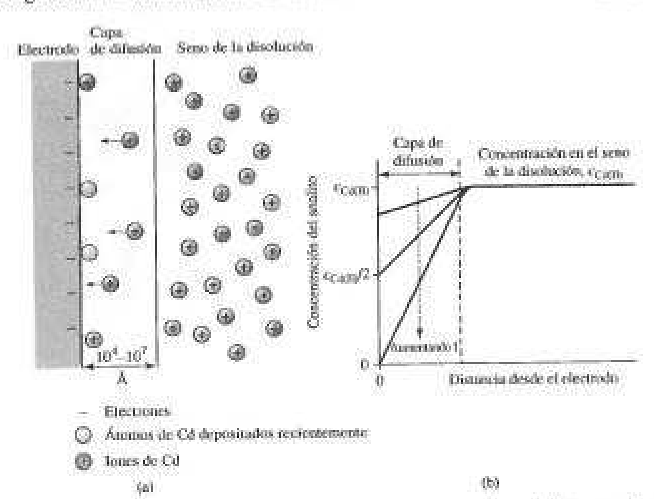


Figura 22.3. Diagrama (a) y gráfica de concentración frente a distancia (b) mostrando los cambios de concentración en la superficie de un electrodo de cadmio. A medida que los iones Cd^{2+} se reducen a átomos de Cd en la superficie del electrodo, la concentración de Cd^{2+} en la superficie se hace menor que la concentración en el seno de la disolución. Entonces los iones difunden de la disolución a la superficie como resultado del gradiente de concentración. Cuanto mayor es la corriente, mayor es el gradiente de concentración hasta que la concentración en la superficie llega a cero, que es su valor más bajo posible. Llegado a este punto, se obtiene la máxima corriente posible, llamada corriente límite.

[2] Para más detalles, véase D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5.ª ed., pp. 622-623. Belmont, CA, Brooks/Cole/Thompson, 1998.

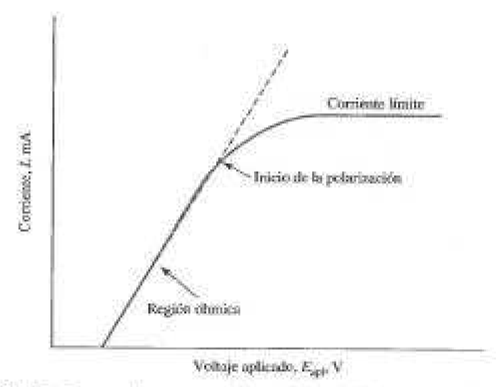


Figura 22.4. Curva corriente-potencial para la electrólisis mostrando la región lineal u óhmica, el inicio de la polarización y la meseta de corriente límite. En la región de la corriente límite, se dice que el electrodo está totalmente polarizado, puesto que su potencial puede cambiar ampliamente sin afectar a la corriente.

cional a la diferencia de concentración. Por ejemplo, cuando los iones cadmio son depositados en un electrodo de cadmio, como se ilustra en la Figura 22.3a, la concentración de Cd^{2+} en la superficie del electrodo $[Cd^{2+}]_0$ se hace menor que la concentración del resto de la disolución. La diferencia entre la concentración en la superficie y la concentración en el seno de la disolución $[Cd^{2+}]$ origina un *gradiente* de concentración que hace que los iones de cadmio difundan desde el seno de la disolución a la capa superficial cercana al electrodo (véase la Figura 22.3b).

La velocidad de difusión viene dada por

$$\text{velocidad de difusión hacia la superficie del cátodo} = k'([Cd^{2+}] - [Cd^{2+}]_0) \quad [22.5]$$

donde $[Cd^{2+}]$ es la concentración en el seno de la disolución, $[Cd^{2+}]_0$ es la concentración de equilibrio en la superficie del electrodo, y k' es una constante de velocidad o proporcionalidad. El valor de $[Cd^{2+}]_0$ en cualquier instante viene fijado por el potencial del electrodo y se puede calcular a partir de la ecuación de Nernst. En el presente ejemplo, se encuentra la concentración de ion cadmio en la superficie a partir de la relación

$$E_{\text{cátodo}} = E^0_{Cd^{2+}/Cd} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Cd^{2+}]_0}$$

donde $E_{\text{cátodo}}$ es el potencial aplicado al cátodo. A medida que el potencial aplicado se vuelve más y más negativo, $[Cd^{2+}]_0$ se hace cada vez más pequeño. El resultado es que la velocidad de difusión y la corriente se hacen cada vez mayores hasta que la concentración en la superficie llega a cero y se alcanza el máximo de corriente o **corriente límite**, como se ilustra en la Figura 22.4.

> **La migración** implica el movimiento de los iones a través de una disolución como resultado de la atracción electrostática entre los iones y los electrodos.

Migración El proceso electrostático por el cual los iones se mueven bajo la influencia de un campo eléctrico se llama **migración**. Este proceso, mostrado esquemáticamente en la Figura 22.5, es la principal causa de la transferencia de masa en el seno de la disolución en una celda. La velocidad a la cual migran los iones hacia la superficie del electrodo, o a la que se alejan de ella, aumenta generalmente a medida que se incrementa el potencial del electrodo. Este movimiento de carga constituye una corriente que también aumenta con el potencial. La migración origina que los aniones sean atraídos hacia el electrodo positivo y los cationes hacia el electro-

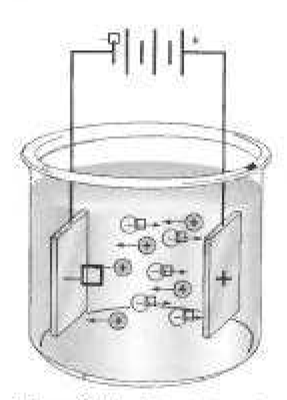


Figura 22.5. El movimiento de los iones a través de una disolución debido a la atracción electrostática entre los iones y los electrodos se denomina migración.

do negativo. La migración de la especie del analito es indeseable en la mayoría de los tipos de electroquímica. Lo que se desea es reducir tanto aniones como cationes en un electrodo de polaridad negativa y oxidar tanto cationes como aniones en un electrodo positivo. La migración de las especies de analito se puede minimizar teniendo presente en la celda una alta concentración de un electrolito inerte, llamado **electrolito soporte**. La corriente en la celda se debe entonces principalmente a las cargas transportadas por los iones del electrolito soporte. El electrolito soporte sirve también para reducir la resistencia de la celda, lo cual disminuye la caída de *IR*.

La **convección** es el transporte de iones o moléculas a través de una disolución como resultado de una agitación, una vibración o un gradiente de temperatura.

Convección Los reactivos también se pueden transferir hacia o desde un electrodo por medios mecánicos. La **convección forzada**, como la mezcla o agitación, tiende a disminuir el grosor de la capa de difusión en la superficie de un electrodo y, por lo tanto, disminuye la polarización por concentración. La **convección natural** que resulta de diferencias de temperatura o densidad también contribuye al transporte de moléculas e iones hacia y desde un electrodo.

► Las variables experimentales que influyen en el grado de polarización por concentración son (1) la concentración de reactivos, (2) la concentración del electrolito total, (3) la agitación mecánica y (4) el tamaño del electrodo.

La importancia de la polarización por concentración Como se señaló anteriormente, la polarización por concentración se presenta cuando los efectos de difusión, migración y convección no son suficientes para transportar un reactivo hacia o desde la superficie de un electrodo a una velocidad que produzca una corriente de la magnitud dada en la Ecuación 22.2. La polarización por concentración requiere que los potenciales aplicados sean mayores que los calculados a partir de la Ecuación 22.2 para mantener una corriente dada en una celda electrolítica (véase la Figura 22.2). De forma similar, este fenómeno hace que el potencial de celda galvánica sea menor que el valor predicho a partir del potencial teórico y la caída de *IR*.

La polarización por concentración resulta importante en diversos métodos electroanalíticos. En algunas aplicaciones sus efectos son indeseables, y se toman medidas para eliminarla. En otras, es esencial para el método analítico y se ajustan las condiciones para asegurar qué ocurra.

► La corriente en una celda polarizada cinéticamente está gobernada por la velocidad de la transferencia de electrones más que por la velocidad de la transferencia de masa.

Polarización cinética

En la polarización cinética, la magnitud de la corriente está limitada por la velocidad de una o ambas reacciones de electrodo —o sea, la velocidad de transferencia de electrones entre los reactivos y los electrodos—. Para compensar la polarización cinética, es necesario un potencial adicional o sobrevoltaje para superar la energía de activación de la semirreacción.

La **densidad de corriente** es la corriente por unidad de área de la superficie del electrodo (A/cm^2).

La polarización cinética es más intensa en procesos de electrodo que generan productos gaseosos, pues en ellos interviene la cinética del proceso de formación del gas, la cual es frecuentemente lenta. La polarización cinética puede ser insignificante para reacciones que incluyen la deposición o disolución de metales como Co, Ag, Zn, Cd y Hg. Sin embargo, la polarización cinética puede ser significativa para reacciones que incluyan metales de transición, como el Fe, Cr, Ni y Co. Los efectos cinéticos generalmente disminuyen al aumentar la temperatura y al disminuir la densidad de la corriente. Estos efectos también dependen de la composición del electrodo y son más pronunciados con metales más blandos, como el plomo, el zinc y particularmente el mercurio. La magnitud de los efectos del sobrevoltaje no se puede predecir a partir de la teoría actual y únicamente pueden ser calculados a partir de información empírica existente en la bibliografía[1]. Al igual que en la caída de *IR*, los efectos del sobrevoltaje requieren la aplicación de voltajes mayores que los calculados para hacer funcionar la celda electrolítica a la corriente deseada. La polarización cinética tam-

[1] Los datos de sobrevoltaje para diversas especies gaseosas sobre diferentes superficies de electrodo han sido recopilados en J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 14, pp. 14.96-14.97. Nueva York: McGraw-Hill, 1995.

bién hace que el potencial de una celda galvánica sea menor que el calculado a partir de la ecuación de Nernst y la caída de *IR* (véase la Ecuación 22.2).

Los sobrevoltajes asociados a la formación de hidrógeno y oxígeno con frecuencia son de 1 V o más y son muy importantes puesto que estas moléculas se producen con frecuencia en las reacciones electroquímicas. El alto sobrevoltaje del hidrógeno en metales como el cobre, zinc, plomo y mercurio es particularmente interesante. Estos metales y algunos otros pueden, por lo tanto, ser depositados sin interferencia por desprendimiento de hidrógeno. En teoría, no es posible depositar zinc a partir de una disolución acuosa neutra porque se forma hidrógeno a un potencial considerablemente menor que el que se requiere para la deposición del zinc. De hecho, el zinc puede depositarse sobre un electrodo de cobre sin que haya una formación apreciable de hidrógeno, debido a que la velocidad a la que se forma el gas en el zinc y en el cobre es despreciable, como demuestra el alto sobrevoltaje de hidrógeno asociado con estos metales.

La **polarización cinética** ocurre más comúnmente cuando el reactivo o producto en el celda electroquímica es un gas.

RECUADRO 22.1

El sobrevoltaje y la batería plomo/ácido

Si no fuera por el alto sobrevoltaje del hidrógeno en los electrodos de plomo y óxido de plomo, las baterías acumuladoras de plomo/ácido de los automóviles y camiones (Figura 22R.1) no funcionarían, debido a la formación de hidrógeno en el cátodo que tiene lugar tanto durante la carga como durante el uso. Ciertas trazas de metales en el sistema disminuyen este sobrevoltaje y conllevan la formación de gases, o formación de hidrógeno, lo que limita la vida de la batería. La diferencia básica entre una batería con una garantía de 48 meses y otra con una garantía de 72 meses es la concentración de estas trazas de metales en el sistema. La reacción de celda total cuando se está descargando la celda es

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2HSO_4^- + 2H^+ \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O$$

La batería de plomo/ácido se comporta como una celda galvánica durante la descarga y como una celda electrolítica cuando se está cargando. Estas baterías que se comportan como celdas galvánicas se han usado como fuentes de voltaje para la electrólisis. Ahora han sido reemplazados en esta función por las modernas fuentes de energía en línea.

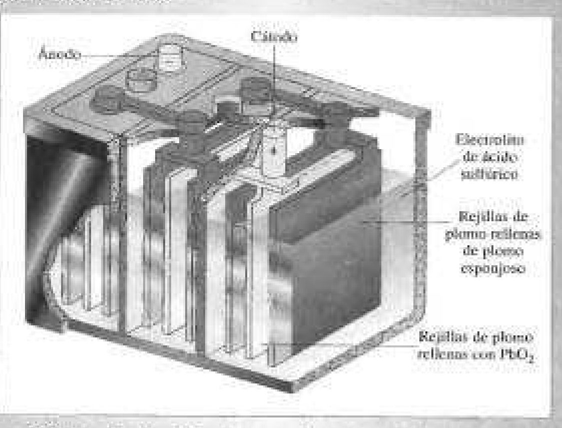


Figura 22R.1. La batería de almacenamiento plomo-ácido.

22B LA SELECTIVIDAD DE LOS MÉTODOS ELECTROLÍTICOS

En principio, los métodos electrolíticos ofrecen medios razonablemente selectivos para separar y determinar diversos iones. La viabilidad y las condiciones teóricas para llevar a cabo una separación dada se pueden deducir a partir de los potenciales de electrodo estándar de las especies de interés, como se ilustra en el Ejemplo 22.2.

EJEMPLO 22.2

¿Es posible en principio una separación cuantitativa de Cu^{2+} y Pb^{2+} por deposición electrolítica? Si es así, ¿qué intervalo de potenciales de cátodo frente al electrodo de calomelanos saturado (SCE) se puede usar? Suponga que la disolución de la muestra es inicialmente 0.1000 M en cada ion y que la eliminación cuantitativa de un ion se lleva a cabo sólo cuando una parte en 10 000 permanece sin depositar.

En el Apéndice 5 se encuentra

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^0 = 0.337\ V$$

$$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) \qquad E^0 = -0.126\ V$$

Observe que, según los potenciales estándar, el cobre empezará a depositarse a voltajes aplicados más positivos que el plomo. Primero calcule el potencial requerido para reducir la concentración de Cu^{2+} a 10^{-4} de su concentración original (es decir, a 1.00×10^{-5} M). Sustituyendo en la ecuación de Nernst, se obtiene

$$E = 0.337 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{1.00 \times 10^{-5}} = 0.189\,V$$

De forma similar, podemos deducir el potencial al cual se empieza a depositar el plomo:

$$E = -0.126 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{0.1000} = -0.156\,V$$

Por lo tanto, si el potencial del cátodo se mantiene entre 0.189 V y −0.165 V frente al electrodo de hidrógeno estándar (SHE), teóricamente se puede lograr una separación cuantitativa. Ahora se pueden convertir éstos en potenciales frente al electrodo de calomelanos saturado restando E_{SCE}:

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ECS} = 0.189 - 0.244 = -0.055\ V \qquad \text{para depositar Cu}$$

y

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ECS} = -0.156 - 0.244 = -0.400\ V \qquad \text{para depositar Pb}$$

Estos resultados indican que el potencial del cátodo debería mantenerse entre −0.055 V y −0.400 V frente al SCE para depositar Cu sin que se depositen cantidades apreciables de Pb.

Cálculos semejantes a los del Ejemplo 22.2 nos permiten encontrar las diferencias entre los potenciales estándar de electrodo teóricamente necesarios para determinar un ion sin la interferencia de otro. Estas diferencias varían desde aproximadamente 0.04 V para iones con triple carga hasta aproximadamente 0.24 V para especies con una sola carga.

Estos límites teóricos de separación se pueden lograr solamente manteniendo el potencial del electrodo de trabajo (generalmente el cátodo, en el cual se deposita un metal) en el nivel requerido. Sin embargo, el potencial de este electrodo se puede controlar únicamente variando el potencial aplicado a la celda. La Ecuación 22.4 indica que las variaciones en $E_{aplicado}$ afectan no sólo al potencial del cátodo sino también al potencial del ánodo, a la caída de IR y al sobrepotencial. Como consecuencia, la única forma práctica de lograr la separación de especies cuyos potenciales de electrodo difieren en unas décimas de voltio es medir el potencial de cátodo continuamente frente a un electrodo de referencia cuyo potencial se conozca. El potencial de celda aplicado se puede entonces ajustar para mantener el potencial del cátodo en el nivel deseado. El análisis que se lleva a cabo de esta forma se conoce como **electrólisis de potencial controlado**. Los métodos de potencial controlado se tratan en las Secciones 22C.2 y 22D.4.

22C MÉTODOS ELECTROGRAVIMÉTRICOS

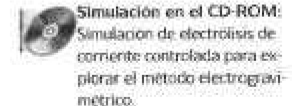
La deposición electrolítica se ha usado durante más de un siglo para la determinación gravimétrica de metales. En la mayoría de las aplicaciones, el metal se deposita en un cátodo de platino pesado previamente y se determina entonces el incremento de su masa. Algunos métodos emplean deposición anódica, como la determinación de plomo como dióxido de plomo sobre platino y la de cloruro como cloruro de plata sobre plata.

Un **electrodo de trabajo** es el electrodo en el cual ocurre la reacción analítica.

Hay dos tipos generales de métodos electrogravimétricos. En uno de ellos, no se ejerce ningún control sobre el potencial del electrodo de trabajo y el potencial de celda aplicado se mantiene en un nivel más o menos constante que genera suficiente corriente para completar la electrólisis en un tiempo razonable. El segundo tipo de método electrogravimétrico es el de potencial controlado o **método potenciostático**.

Un **método potenciostático** es un procedimiento electrolítico en el cual el potencial del electrodo de trabajo se mantiene a un nivel constante frente un electrodo de referencia como el ECS.

22C.1. Electrogravimetría sin control de potencial



Simulación en el CD-ROM: Simulación de electrólisis de corriente controlada para explorar el método electrogravimétrico.

Los procedimientos electrolíticos en los cuales no se intenta controlar el potencial del electrodo de trabajo hacen uso de un equipo sencillo y barato y requieren poca

Figura 22.6. Aparato para la electrodeposición de metales sin control de potencial del cátodo. Observe que ésta es una celda de dos electrodos.



atención del operador. En estos procedimientos, el potencial aplicado a través de la celda se mantiene a un nivel más o menos constante durante la electrólisis.

Instrumentación

Como muestra la Figura 22.6, el aparato para una electrodeposición analítica sin control del potencial del cátodo consta de una celda apropiada y un suministro de energía de corriente continua de 6 a 12 V. El voltaje aplicado a la celda se controla con una resistencia variable *R*. Un medidor de corriente y un voltímetro indican la corriente aproximada y el voltaje aplicado. Para llevar a cabo una electrólisis analítica con este aparato, se ajusta el voltaje aplicado con un potenciómetro *R* para dar una corriente de unas décimas de amperio. El voltaje se mantiene entonces aproximadamente al nivel inicial hasta que la deposición se juzgue completa.

Celdas electrolíticas

La Figura 22.6 muestra una celda típica para la deposición de un metal sobre un electrodo sólido. En general, el electrodo de trabajo es una rejilla de platino de amplia superficie de forma cilíndrica de 2 a 3 cm de diámetro y de unos 6 cm de longitud. También se emplean cátodos de rejilla de cobre y diversas aleaciones. Habitualmente, como muestra la figura, el ánodo adopta la forma de una paleta para agitar de platino sólido que se localiza dentro del cátodo y se conecta a éste a través de un circuito externo.

Propiedades físicas de precipitados electrolíticos

Idealmente, un metal depositado electrolíticamente debe ser fuertemente adherente, denso y liso de modo que se pueda lavar, secar y pesar sin pérdidas mecánicas y sin que reaccione con la atmósfera. Los depósitos metálicos buenos son granulados finos y tienen brillo metálico. Los precipitados esponjosos, pulverizados o en escamas son generalmente menos puros y menos adherentes que los depósitos granulados finos.

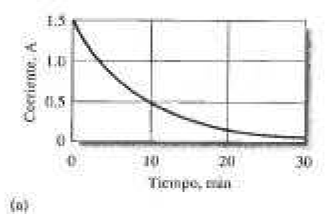
Los principales factores que influyen en las características físicas de los depósitos son la densidad de corriente, la temperatura y la presencia de agentes complejantes. Habitualmente, los mejores depósitos se forman a bajas densidades de corrientes, en general de menos de 0.1 A/cm^2. Una agitación suave casi siempre mejora la calidad de un depósito. El efecto de la temperatura es impredecible y debe determinarse empíricamente.

Con frecuencia, cuando los metales se depositan a partir de disoluciones de complejos metálicos, forman películas más lisas y adherentes que cuando se depositan a partir de iones simples. Los complejos de cianuro y amonio dan lugar habitualmente a los mejores depósitos. Las causas de este efecto no se conocen bien.

Aplicaciones de los métodos electrogravimétricos

En la práctica, la electrólisis a un potencial de celda constante se limita a la separación de cationes fácilmente reducibles, de otros que son más difíciles de reducir que el ion hidrógeno o el ion nitrato. La razón de esta limitación se ilustra en la Figura 22.7, la cual muestra los cambios de corriente, la caída de *IR* y el potencial del cátodo durante la electrólisis en la celda de la Figura 22.6. El analito en este caso es el cobre(II) en una disolución que contiene un exceso de ácido sulfúrico o nítrico. Inicialmente, *R* se ajusta de modo que el potencial aplicado a la celda sea de aproximadamente −2.5 V, lo cual, como se muestra en la Figura 22.7a, permite una corriente de aproximadamente 1.5 A. La deposición electrolítica del cobre se completa entonces a este potencial aplicado.

Como muestra la Figura 22.7b, la caída de *IR* disminuye continuamente a medida que avanza la reacción. Esta disminución se debe sobre todo a la polarización por concentración en el cátodo, lo que limita la velocidad a la que los iones cobre son condu-



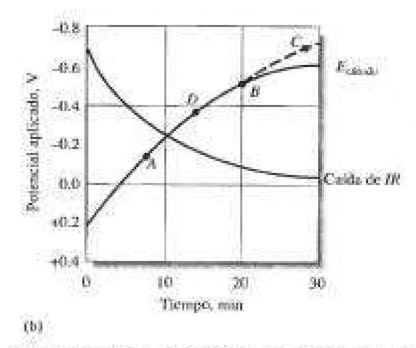


Figura 22.7. (a) Corriente; (b) la caída de *IR* y potencial del cátodo durante la deposición electrolítica de cobre a un potencial de celda aplicado constante. La corriente (a) y la caída de IR (b) disminuyen ininterrumpidamente con el tiempo. El potencial del cátodo se hace negativo para compensar la disminución de la caída de *IR* (b). En el punto *B*, el cátodo se despolariza a causa de la reducción de iones hidrógeno. Los metales que se depositan en los puntos *A* o *D* interfieren con el cobre debido a la codeposición. Un metal que se deposite en el punto *C* no interfiere.

cidos a la superficie del electrodo, y limita por tanto la corriente. A partir de la Ecuación 22.4, es obvio que la disminución de *IR* debe ser compensada con un incremento en el potencial del cátodo puesto que el potencial de celda aplicado es constante.

Por último, la disminución de corriente y el aumento en el potencial del cátodo son más lentos en el punto *B* debido a la reducción de iones hidrógeno. Puesto que la disolución contiene un gran exceso de ácido, la corriente ahora ya no está limitada por la polarización por concentración, y la codeposición del cobre y del hidrógeno tienen lugar simultáneamente hasta que se depositen todos los iones de cobre remanentes. En estas condiciones, se dice que el cátodo está despolarizado por los iones hidrógeno.

Un **despolarizador** es una sustancia química que se reduce (u oxida) fácilmente. Ayuda a mantener el potencial del electrodo de trabajo a un valor relativamente pequeño y constante y evita reacciones de interferencia que pudieran presentarse en condiciones más reductoras u oxidantes.

Considere ahora el caso de un ion metálico, por ejemplo plomo(II), que empieza a depositarse en el punto *A* sobre la curva del potencial del cátodo. El plomo(II) se podría codepositar bien antes de que la deposición del cobre se completara y podría por lo tanto interferir en la determinación del cobre. Por el contrario, un ion metálico, como el cobalto(II), que reacciona al potencial de cátodo correspondiente al punto *C* sobre la curva, no interferiría porque la despolarización por formación de hidrógeno evita que el cátodo alcance este potencial.

La codeposición del hidrógeno durante la electrólisis a menudo da lugar a la formación de depósitos que no se adhieren bien. Esto generalmente no resulta apropiado con fines analíticos. Este problema se puede resolver introduciendo otras especies que se reduzcan a un potencial menos negativo que el ion hidrógeno y que no afecten adversamente a las propiedades físicas del depósito. Un **despolarizador** de cátodos es el ion nitrato. La hidracina y la hidroxilamina se usan también con frecuencia.

TABLA 22.1
Algunas aplicaciones de la electrogravimetría sin control de potencial

Analito	Pesado como	Cátodo	Ánodo	Condiciones
Ag^+	Ag	Pt	Pt	Disolución alcalina de CN^-
Br^-	AgBr (en el ánodo)	Pt	Ag	
Cd^{2+}	Cd	Cu sobre Pt	Pt	Disolución alcalina de CN^-
Cu^{2+}	Cu	Pt	Pt	Disolución de H_2SO_4/HNO_3
Mn^{2+}	MnO_2 (en el ánodo)	Pt	disco de Pt	Disol. de HCOOH/HCOONa
Ni^{2+}	Ni	Cu sobre Pt	Pt	Disolución amoniacal
Pb^{2+}	PbO_2 (en el ánodo)	Pt	Pt	Disolución de HNO_3
Zn^{2+}	Zn	Cu sobre Pt	Pt	Disolución de citrato ácido

Aunque los métodos electrolíticos sin control de potencial de electrodo están limitados por su falta de selectividad, tienen diversas aplicaciones de importancia práctica. En la Tabla 22.1 se enumeran los elementos más comunes que se determinan por este procedimiento.

22C.2. Electrogravimetría de potencial controlado

En los siguientes análisis, suponemos que el electrodo de trabajo es un cátodo dónde el analito se deposita como metal. Sin embargo, los principios que se analizan se pueden extender a un electrodo de trabajo anódico donde se formen depósitos no metálicos. Ejemplos de depósitos anódicos son la determinación de Br^- por formación de AgBr y de Mn^{2+} por formación de MnO_2.

Instrumentación

Para separar especies con potenciales de electrodo que difieren únicamente en unas cuantas décimas de voltio, debemos usar una forma más sofisticada que la que se acaba de describir. A menos que se haga algo, la polarización por concentración en el cátodo hace que el potencial del electrodo se vuelva tan negativo que la codeposición de las otras especies presentes se inicia antes de que el analito se deposite por completo (véase la Figura 22.7). Una caída negativa grande en el potencial del cátodo se puede evitar empleando el sistema de tres electrodos que aparece en la Figura 22.8 en vez del sistema de dos electrodos de la Figura 22.6.

► La corriente en la electrólisis fluye entre el electrodo de trabajo y un **contra-electrodo**. El contra-electrodo no surte efecto sobre la reacción que ocurre en el electrodo de trabajo.

El aparato de potencial controlado que aparece en la Figura 22.8 está formado de dos circuitos eléctricos independientes que comparten un electrodo común, el electrodo de trabajo donde se deposita el analito. El circuito de electrólisis consta de una fuente, un potenciómetro (ACB) que permite que el voltaje aplicado entre el electrodo de trabajo y un contra-electrodo se pueda variar continuamente y un medidor de corriente. El circuito de control está formado por un electrodo de referencia (con frecuencia un SCE) un voltímetro digital de alta resistencia y el electrodo de trabajo. La resistencia eléctrica del circuito de control es tan grande que el circuito de electrólisis suministra esencialmente toda la corriente para la electrólisis. El circuito de control monitoriza continuamente el voltaje entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia y lo mantiene a un valor controlado.

Un **potenciostato** mantiene el potencial del electrodo de trabajo en un valor constante en relación con un electrodo de referencia.

Los cambios de corriente y potencial de celda que se presentan durante una electrólisis a potencial constante típica se ilustran en la Figura 22.9. Observe que el potencial de celda aplicado ha disminuido continuamente durante la electrólisis. El ajuste manual del potencial es tedioso (particularmente al empezar) y, sobre todo, lento. La electrólisis de potencial controlado moderna se realiza con unos instrumentos llamados **potenciostatos**, que mantienen automáticamente el potencial del electrodo de trabajo a un valor controlado frente el electrodo de referencia.

► ¿Cree que el Pb^{2+} interferiría en la electrólisis mostrada en la Figura 22.9? ¿Por qué sí o por qué no?

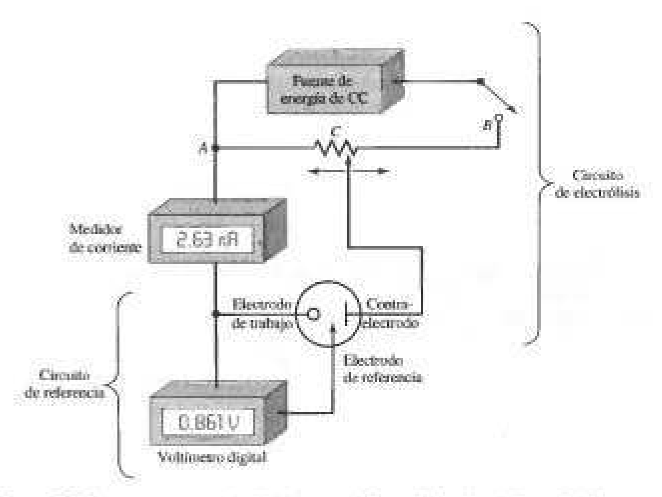


Figura 22.8. Aparato para electrólisis de potencial controlado. El voltímetro digital monitoriza el potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia. El voltaje aplicado entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo se varía ajustando el contacto *C* en el potenciómetro para conservar al electrodo de trabajo (cátodo en este ejemplo) a un potencial constante frente un electrodo de referencia. La corriente en el electrodo de referencia es esencialmente cero en cualquier momento. Los potenciostatos modernos son totalmente automáticos y con frecuencia se controlan por computador. Los símbolos del electrodo mostrado (—O trabajo, → referencia, —| contra-electrodo) corresponden a la notación aceptada en la actualidad.

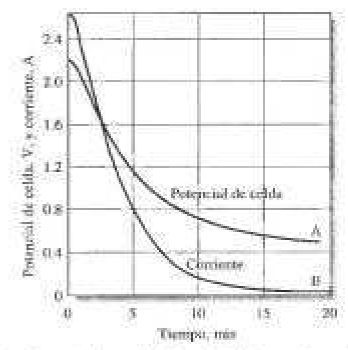


Figura 22.9. Cambios en el potencial de celda (A) y corriente (B) durante una deposición de potencial controlado de cobre. El cátodo se mantiene a −0.36 V (frente a SCE) durante el experimento. (Datos de J. J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, **1948**, *2*, 590.)

Celdas electrolíticas

Las celdas electrolíticas son similares a las mostradas en la Figura 22.6. Es frecuente que se usen vasos altos, y a menudo las disoluciones se agitan mecánicamente para minimizar la polarización por concentración: con frecuencia, se hace girar el ánodo de forma que actúe como agitador mecánico.

El electrodo de trabajo es generalmente un cilindro de malla metálica, como muestra la Figura 22.6. Habitualmente los electrodos se construyen de platino, aunque a veces se

usan de cobre, bronce y otros metales. Algunos metales, como el bismuto, zinc y galio, no pueden ser depositados directamente sobre el platino sin causar un daño permanente al electrodo. Debido a esta incompatibilidad, antes de someter estos metales a la electrólisis, se deposita un recubrimiento protector de cobre sobre el electrodo de platino.

El cátodo de mercurio

Un cátodo de mercurio, como el que se muestra en la Figura 22.10, es especialmente útil para eliminar elementos fácilmente reducibles como paso preliminar en un análisis. Por ejemplo, en este electrodo, el cobre, níquel, cobalto, plata y cadmio se separan fácilmente de iones como aluminio, titanio, metales alcalinos, sulfatos y fosfatos. Los metales depositados se disuelven en el mercurio con poca formación de hidrógeno debido a que, incluso a altos potenciales aplicados, la formación del gas se evita por el alto sobrevoltaje sobre el mercurio. Los metales se disuelven en el mercurio para formar amalgamas que son importantes en varias formas de voltametría (véase la Sección 23B.2). En general, los metales depositados no se determinan después de la electrólisis sino que simplemente se eliminan de la disolución del analito.

Aplicaciones de electrogravimetría de potencial controlado

El método de potencial controlado es una potente herramienta para separar y determinar especies metálicas que tienen potenciales estándar que sólo difieren en unas cuantas décimas de voltio. Por ejemplo, el cobre, bismuto, plomo, cadmio, zinc y estaño pueden determinarse en mezclas por deposición sucesiva de los metales sobre un cátodo de platino previamente pesado. Los tres primeros elementos se depositan a partir de una disolución prácticamente neutra que contenga ion tartrato para formar el complejo de estaño(IV) y evitar su deposición. Primero se reduce el cobre cuantitativamente manteniendo el potencial del cátodo a −0.2 V con respecto al SCE. Después de pesarlo, el cátodo con el recubrimiento de cobre se introduce de nuevo en la disolución y se elimina el bismuto a un potencial de −0.4 V. Entonces el plomo se deposita cuantitativamente incrementando el potencial del cátodo a −0.6 V. Cuando se completa la deposición del plomo, la disolución se hace fuertemente amoniacal y el cadmio y el zinc son depositados de forma sucesiva a −1.2 y −1.5 V. Por último, la disolución se acidula para descomponer el complejo estaño/tartrato mediante la formación del ácido tartárico no disociado. El estaño se deposita entonces a un potencial de cátodo de −0.65 V. Se debe usar un cátodo nuevo puesto

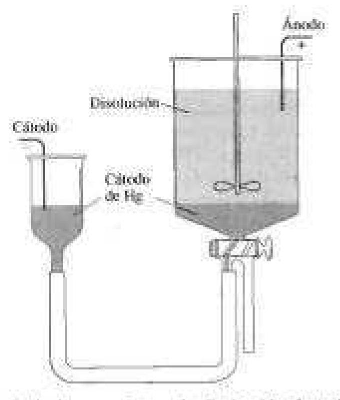


Figura 22.10. Un cátodo de mercurio para la eliminación electrolítica de iones metálicos de la disolución.

que el zinc se redisuelve bajo estas condiciones. Un procedimiento como éste es particularmente atractivo para ser usado con potenciostatos controlados por computador, puesto que se requiere poco tiempo de operación para el análisis completo.

La Tabla 22.2 enumera algunas otras separaciones que se llevan a cabo por electrólisis a potencial controlado. Debido a su limitada sensibilidad y al tiempo que se requiere para el lavado, secado y pesado de los electrodos, muchos métodos electrogravimétricos han sido reemplazados por los métodos culombimétricos que se tratarán en la siguiente sección.

TABLA 22.2

Algunas aplicaciones de electrólisis a potencial controlado*

Metal	Potencial frente a SCE	Electrolito	Otros elementos que pueden estar presentes
Ag	+0.10	Tampón acético/acetato	Cu y metales pesados
Cu	−0.30	Tartrato + hidrazina + Cl^-	Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn
Bi	−0.40	Tartrato + hidrazina + Cl^-	Pb, Zn, Sb, Cd, Sn
Sb	−0.35	HCl + hidrazina a 70 °C	Pb, Sn
Sn	−0.60	HCl + hidroxilamina	Cd, Zn, Mn, Fe
Pb	−0.60	Tartrato + hidrazina	Cd, Sn, Ni, Zn, Mn, Al, Fe
Cd	−0.80	HCl + hidroxilamina	Zn
Ni	−1.10	Tartrato amoniacal + sulfito de sodio	Zn, Al, Fe

* De J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, 2.ª ed., p. 413. Nueva York: Interscience, 1958. Este material se usa con autorización de John Wiley & Sons, Inc.

22D MÉTODOS CULOMBIMÉTRICOS

Los métodos culombimétricos se llevan a cabo midiendo la cantidad de carga eléctrica requerida para convertir cuantitativamente una muestra de un analito a un estado de oxidación diferente. Los métodos culombimétricos y gravimétricos comparten la ventaja común de que la constante de proporcionalidad entre la cantidad medida y la masa del analito se deduce de constantes físicas conocidas con precisión, lo cual elimina la necesidad de calibración con patrones químicos. A diferencia de los métodos gravimétricos, los procedimientos culombimétricos son generalmente rápidos y no requieren que el producto de la reacción electroquímica sea un sólido pesable. Los métodos culombimétricos son tan precisos como los procedimientos gravimétricos y volumétricos convencionales y además son fácilmente automatizables[4].

22D.1. Determinación de la carga eléctrica

La carga eléctrica es la base de las otras cantidades eléctricas: corriente, voltaje y potencia. La carga sobre un electrón (y protón) se define como 1.6022×10^{-19} culombios (C). Una velocidad de flujo de carga igual a un culombio por segundo es la definición de un amperio (A) de corriente. Por lo tanto, un culombio se puede considerar como la carga transportada por una corriente constante de un amperio durante un segundo. La carga Q que resulta de una corriente constante de I amperios aplicada durante t segundos es

$$Q = It \qquad (22.6)$$

El culombio (C) es la cantidad de carga requerida para producir 0.00111800 g de plata metálica a partir de iones plata. Un culombio = 1 amperio × 1 s = A s.

◀ Al describir la corriente eléctrica, la letra mayúscula I se emplea comúnmente para representar una corriente estática o continua (cc). Una variable de corriente alterna (ca) se indica habitualmente por medio de la letra minúscula i. De igual manera, la cc y los voltajes ca vienen dados por la letras E y e, respectivamente.

[4] Para más información sobre los métodos culombimétricos, ver J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 14, pp. 14.118-14.133. Nueva York: McGraw-Hill, 1995; D. J. Curran, en *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2.ª ed., P. T. Kissinger y W. R. Heinemann (eds.), pp. 739-768. Nueva York: Marcel Dekker, 1996; J. A. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry*, Capítulo 12. Nueva York: Wiley, 1982.

Para una corriente variable i, la carga viene dada por la integral

$$Q = \int_0^t i\,dt \qquad (22.7)$$

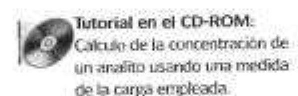
El faraday (F) es la cantidad de carga que corresponde a un mol o 6.022×10^{23} electrones. Puesto que cada electrón tiene una carga de 1.6022×10^{-19} C, el faraday también es igual a 96 485 C.

La ley de Faraday relaciona el número de moles de un analito n_A con la carga

$$n_A = \frac{Q}{nF} \qquad (22.8)$$

donde n es el número de moles de electrones en la semirreacción del analito. Como se muestra en el Ejemplo 22.3, se pueden usar estas definiciones para calcular la masa de una especie química que se forma en un electrodo a partir de una corriente de magnitud conocida.

► Todas las constantes de las cantidades fundamentales están disponibles en el sitio Web del National Institute of Standards and Technology, en http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html. El valor reconocido en 1998 para el faraday es de 96 485.3415 C mol^{-1} con una incertidumbre estándar de 0.0039 C mol^{-1}. El valor de la carga del electrón es $1.602176462 \times 10^{-19}$ C con una incertidumbre estándar de $0.000\,000\,063 \times 10^{-19}$ C. Encontrará una descripción detallada de los datos y el análisis que conducen a esos valores en E. J. Mohr y B. N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.*, **2000**, 72, 351.


Tutorial en el CD-ROM: Cálculo de la concentración de un analito usando una medida de la carga empleada.

EJEMPLO 22.3

Se usa una corriente constante de 0.800 A para depositar cobre en el cátodo y oxígeno en el ánodo de una celda electrolítica. Calcule el número de gramos de cada producto formados en 15.2 min, suponiendo que no hay ninguna otra reacción redox.

Las dos semirreacciones son

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$$

$$2H_2O \rightarrow 4\,e^- + O_2(g) + 4H^+$$

Por lo tanto, 1 mol de cobre es equivalente a 2 moles de electrones y 1 mol de oxígeno corresponde a 4 moles de electrones.

Sustituyendo en la Ecuación 22.6 queda

$$Q = 0.800\text{ A} \times 15.2\text{ min} \times 60\text{ s/min} = 729.6\text{ A·s} = 729.6\text{ C}$$

Puede hallarse el número de moles de Cu y O_2 a partir de la Ecuación 22.8:

$$n_{Cu} = \frac{729.6\,\cancel{C}}{2\,\cancel{\text{mol e}^-}/\text{mol Cu} \times 96{,}485\,\cancel{C}/\cancel{\text{mol e}^-}} = 3.781 \times 10^{-3}\text{ mol Cu}$$

$$n_{O_2} = \frac{729.6\,\cancel{C}}{4\,\cancel{\text{mol e}^-}/\text{mol }O_2 \times 96{,}485\,\cancel{C}/\cancel{\text{mol e}^-}} = 1.890 \times 10^{-3}\text{ mol }O_2$$

Las masas de Cu y O_2 vienen dadas por

$$\text{masa de Cu} = 3.781 \times 10^{-3}\,\cancel{\text{mol}} \times \frac{63.55\text{ g Cu}}{\cancel{\text{mol}}} = 0.240\text{ g Cu}$$

$$\text{masa de }O_2 = 1.890 \times 10^{-3}\,\cancel{\text{mol}} \times \frac{32.00\text{ g }O_2}{\cancel{\text{mol}}} = 0.0605\text{ g }O_2$$


Michael Faraday (1791-1867) fue uno de los más destacados químicos y físicos de su tiempo. Entre sus descubrimientos más importantes se encuentra la ley de Faraday de la electrólisis. Faraday, hombre sencillo sin sofisticación matemática, fue un extraordinario experimentador y un inspirado profesor y conferenciante. La cantidad de carga igual a un mol de electrones recibe su nombre en su honor.

22D.2. Caracterización de los métodos culombimétricos

Se han desarrollado dos métodos que se basan en la medida de la cantidad de carga: la **culombimetría de potencial controlado (potenciostática)** y la **culombimetría de corriente controlada**, llamada con frecuencia **valoración culombimétrica**. Los

► La **culombimetría a corriente constante** también se conoce como valoración culombimétrica.

métodos potenciostáticos se llevan a cabo en gran parte de la misma forma que los métodos gravimétricos de potencial controlado, manteniendo el potencial del electrodo de trabajo a un valor constante en relación con el electrodo de referencia durante la electrólisis. Sin embargo, en la culombimetría de potencial controlado, la corriente de la electrólisis se registra en función del tiempo para dar una curva similar a la curva B de la Figura 22.9. El análisis se completa entonces integrando la curva corriente-tiempo (véase la Ecuación 22.7) para obtener la carga y, a partir de la ley de Faraday, la cantidad de analito (véase la Ecuación 22.8).

Las valoraciones culombimétricas son similares al resto de las valoraciones en las que los análisis se basan en la medida de la capacidad de combinación del analito con un reactivo patrón. En el procedimiento culombimétrico, el reactivo son los electrones y la disolución patrón es una corriente constante de magnitud conocida. Se añaden los electrones al analito (vía la corriente continua) o a determinadas especies que reaccionan de inmediato con el analito hasta alcanzar el punto final. En ese punto, la electrólisis se detiene. La cantidad de analito se determina a partir de la magnitud de la corriente y del tiempo requerido para completar la valoración. La magnitud de la corriente en amperios es análoga a la molaridad de la disolución patrón, y la medida de tiempo es análoga a la medida del volumen en las titulaciones convencionales.

◄ Los electrones son los reactivos en una valoración culombimétrica



Tutorial en el CD-ROM: Cálculo del tiempo necesario para depositar una masa determinada de metal en una superficie de electrodo bajo corriente constante.

22D.3. Requisitos de la eficiencia de la corriente

Un requisito fundamental en todos los métodos culombimétricos es una eficiencia de corriente del 100%; o sea, cada faraday de electricidad debe provocar en el analito el cambio químico equivalente a un mol de electrones. Observe que se puede alcanzar una eficiencia de corriente del 100% sin la participación directa del analito en la transferencia de electrones en un electrodo. Por ejemplo, el ion cloruro se puede determinar con bastante facilidad mediante culombimetría potenciostática o valoraciones culombimétricas con ion plata en un ánodo de plata. El ion plata reacciona entonces con el cloruro para formar un precipitado o depósito de cloruro de plata. La cantidad de electricidad requerida para completar la formación del cloruro de plata sirve de variable analítica. En este caso, se alcanza la eficiencia de corriente del 100% porque el número de moles de electrones es esencialmente igual al número de moles de ion cloruro de la muestra, independientemente de que estos iones no reaccionen directamente en la superficie del electrodo.

Un equivalente de cambio químico es el cambio producido por 1 mol de electrones. Por lo tanto, para las dos semirreacciones del Ejemplo 22.3, un equivalente de cambio químico incluye la producción de $\frac{1}{2}$ mol de Cu o $\frac{1}{4}$ mol de O_2.

22D.4. Culombimetría a potencial controlado

En la culombimetría a potencial controlado, el potencial del electrodo de trabajo se mantiene a un nivel constante de forma que solamente el analito sea el responsable de conducir la carga a través de la interfase electrodo/disolución. La carga requerida para convertir el analito en su producto de reacción se determina registrando e integrando la curva corriente frente a tiempo durante la electrólisis.

Instrumentación

La instrumentación para la culombimetría potenciostática incluye una celda electrolítica, un potenciostato y un dispositivo para determinar la carga consumida por el analito.

Celdas La Figura 22.11 ilustra dos tipos de celdas que se usan para la culombimetría potenciostática. La primera consta de un electrodo de trabajo de rejilla de platino, un contra-electrodo de alambre de platino y un electrodo de referencia saturado de calomelanos. El contra-electrodo se separa de la disolución a analizar mediante un puente salino, que generalmente contiene el mismo electrolito que la disolución que se está analizando. Es necesario este puente para evitar que los productos de la reacción formados en el contra-electrodo difundan en la disolución del analito e in-

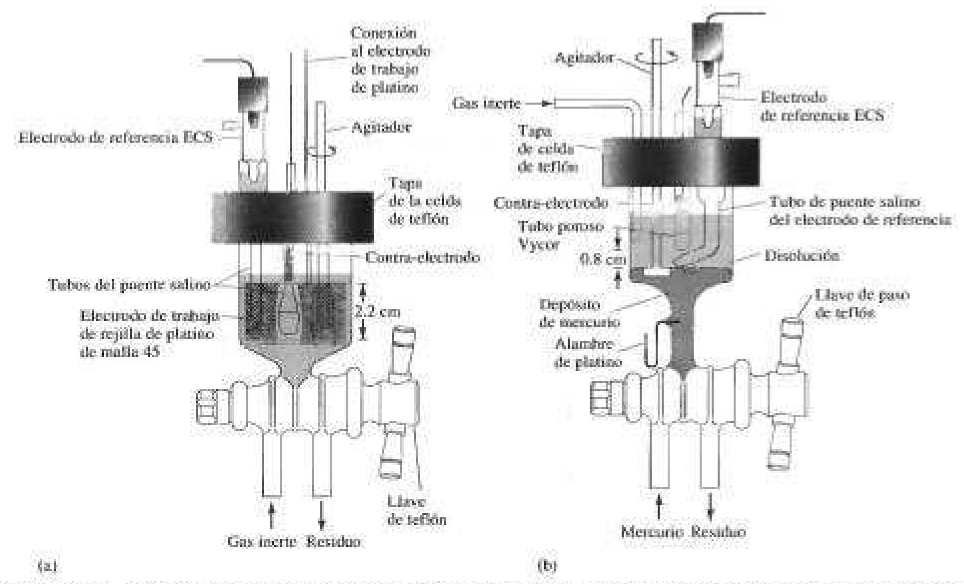


Figura 22.11. Celdas electrolíticas para culombimetría potenciostática. Electrodo de trabajo: (a) rejilla de platino, (b) depósito de mercurio. (Impreso con autorización de J. E. Harrar y C. L. Pomernacki, *Anal. Chem.*, **1973**, *45*, 57. Copyright 1973 American Chemical Society.)

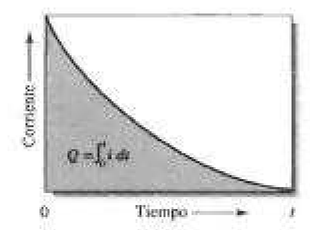


Figura 22.12. Para una corriente que varía con el tiempo, la cantidad de carga Q en un tiempo t es el área sombreada bajo la curva, obtenida por la integración de la curva corriente-tiempo.

terfieran. Por ejemplo, el hidrógeno gas es un producto común en un contra-electrodo catódico. A menos que esta especie sea aislada físicamente de la disolución problema por medio del puente, reaccionará directamente con muchas de las sustancias a analizar que se determinan por oxidación en el ánodo de trabajo.

La segunda celda, que se muestra en la Figura 22.11b, es del tipo depósito de mercurio. Un cátodo de mercurio es particularmente útil para separar con facilidad los elementos reducidos como etapa preliminar en un análisis. Además, también resulta de gran utilidad en la determinación culombimétrica de diversos cationes metálicos que forman metales solubles en mercurio. En estas aplicaciones, se forma poco o nada de hidrógeno, incluso a altos potenciales aplicados, debido al alto sobrevoltaje del hidrógeno sobre el mercurio. Una celda culombimétrica como la que se muestra en la Figura 22.11b es también útil para la determinación culombimétrica de ciertos tipos de compuestos orgánicos.

Potenciostatos y culombímetros En la culombimetría de potencial controlado, se emplea un potenciostato de diseño similar al que aparece en la Figura 22.8. Sin embargo, por lo general, el potenciostato está automatizado y equipado con un computador o un integrador de corriente electrónico que suministra la carga en culombios necesaria para completar la reacción, como se ve en la Figura 22.12.

EJEMPLO 22.4

En una muestra de 0.8202 g se determinó Fe(III) por reducción culombimétrica a Fe(II) en un cátodo de platino. Calcule el porcentaje de $Fe_2(SO_4)_3$ ($\mathcal{M}$ = 399.88 g/mol) en la muestra si se requirieron 103.2775 C para la reducción.

Puesto que 1 mol de $Fe_2(SO_4)_3$ consume 2 moles de electrones, a partir de la Ecuación 22.8 se puede escribir

$$n_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{103.2775 \cancel{C}}{2 \cancel{mol\ e^-}/\text{mol } Fe_2(SO_4)_3 \times 96,485 \cancel{C}/\cancel{mol\ e^-}}$$

$$= 5.3520 \times 10^{-4} \text{ mol } Fe_2(SO_4)_3$$

$$\text{masa de } Fe_2(SO_4)_3 = 5.3520 \times 10^{-4} \cancel{\text{mol } Fe_2(SO_4)_3} \times \frac{399.88 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3}{\cancel{\text{mol } Fe_2(SO_4)_3}}$$

$$= 0.21401 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$$

$$\%Fe_2(SO_4)_3 = \frac{0.21401 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3}{0.8202 \text{ g muestra}} \times 100\% = 26.09\%$$

Aplicaciones de la culombimetría a potencial controlado

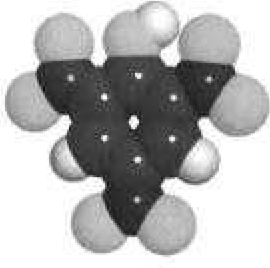
Los métodos culombimétricos a potencial controlado se han empleado en la determinación de más de 55 elementos en compuestos inorgánicos[5]. El mercurio es un cátodo adecuado; se han descrito métodos para la deposición de más de dos docenas de metales en este electrodo. El método ha encontrado una amplia aplicación en el campo de la energía nuclear en la determinación relativamente libre de interferencias de uranio y plutonio.

La culombimetría a potencial controlado ofrece también posibilidades para la determinación electrolítica (y síntesis) de compuestos orgánicos. Por ejemplo, el ácido tricloroacético y el ácido pícrico se pueden reducir cuantitativamente en un cátodo de mercurio cuyo potencial se controle adecuadamente:

$$Cl_3CCOO^- + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl_2HCCOO^- + Cl^-$$

$$\text{(2,4,6-}(NO_2)_3C_6H_2OH) + 18H^+ + 18e^- \longrightarrow \text{(2,4,6-}(NH_2)_3C_6H_2OH) + 6H_2O$$

Las medidas culombimétricas permiten la determinación de estos compuestos con un error relativo de unas pocas décimas porcentuales.



Modelo molecular del ácido pícrico. El ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol) es un pariente cercano del trinitrotolueno (TNT). Es un compuesto explosivo y tiene aplicaciones militares. El ácido pícrico también ha sido empleado como colorante amarillo, como tintura y como antiséptico.

Resumen de hoja de cálculo En el primer experimento del Capítulo 11 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se investigan métodos de integración numérica. Estos métodos se usan para determinar la carga requerida para electrolizar un reactivo en una determinación culombimétrica a potencial controlado. Se estudian un método trapezoidal y un método de la regla de Simpson. A partir de la carga, se emplea la ley de Faraday para determinar la cantidad de analito.

[5] Para un resumen de aplicaciones, véanse J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 14, pp. 14.119-14.123. Nueva York: McGraw-Hill, 1995; A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2.ª ed., pp. 427-431. Nueva York: Wiley, 2001.

22D.5. Valoraciones culombimétricas[6]

A los generadores de corriente constante también se los denomina **galvanostatos**.

► Los reactivos auxiliares son esenciales de las valoraciones culombimétricas.

Las valoraciones culombimétricas se llevan a cabo con un generador de corriente constante, algunas veces llamado **galvanostato**, que es sensible a las disminuciones de corriente en una celda y responde incrementando el potencial aplicado a la celda hasta restaurar la corriente a su nivel original. Debido a los efectos de la polarización por concentración, para mantener la eficiencia de corriente del 100% con respecto al analito resulta necesaria la presencia de un gran exceso de reactivo auxiliar que sea oxidado o reducido en el electrodo para dar un producto que reaccione con el analito. Como ejemplo, considere la valoración culombimétrica del hierro(II) en un ánodo de platino. Al comienzo de la valoración, la reacción anódica principal consume directamente Fe^{2+} y es

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

Sin embargo, a medida que la concentración de hierro(II) disminuye, el requisito de corriente constante conlleva un incremento en el potencial de celda aplicado. Debido a la polarización por concentración, este incremento en el potencial hace que el potencial del ánodo aumente hasta el punto en que la descomposición del agua se vuelve un proceso competitivo:

$$2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$$

La cantidad de electricidad requerida para completar la oxidación del hierro(II) excede entonces la demandada teóricamente, y la eficiencia de la corriente es menor del 100%. Sin embargo, la disminución en la eficiencia de corriente se puede evitar introduciendo al principio un exceso no medido de cerio(III), que es oxidado a un potencial menor que el agua:

$$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$$

Mediante agitación, el cerio(IV) producido es transportado rápidamente desde la superficie del electrodo hacia el seno de la disolución, donde oxida una cantidad equivalente de hierro(II):

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

El efecto neto es una oxidación electroquímica de hierro(II) con una eficiencia de corriente del 100%, aun cuando sólo una fracción de esa especie es oxidada *directamente* en la superficie del electrodo.

Detección del punto final

Las valoraciones culombimétricas, al igual que las volumétricas, requieren un medio para determinar cuándo se ha completado la reacción entre el analito y el reactivo. Generalmente los puntos finales descritos en los capítulos sobre métodos volumétricos también son aplicables a las valoraciones culombimétricas. Por tanto, para la valoración de hierro(II) que se acaba de describir, se puede usar un indicador de oxidación/reducción, como la 1,10-fenantrolina; de forma alternativa, el punto final se puede determinar potenciométricamente. Los puntos finales potenciométricos o amperométricos (véase la Sección 23B.4) se usan en las valora-

[6] Para más detalles de esta técnica, véase D. J. Curran, en *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2.ª ed., P. T. Kissinger y W. R. Heineman (eds.), pp. 750-768. Nueva York: Marcel Dekker, 1996.

ciones Karl Fisher. Algunas valoraciones culombimétricas utilizan un punto final fotométrico (véase la Sección 26A.4).

Instrumentación

Como muestra la Figura 22.13, el equipo requerido para una valoración culombimétrica comprende una fuente de corriente constante que varíe de uno a varios cientos de miliamperios, una celda de valoración, un interruptor, un cronómetro y un dispositivo para monitorizar la corriente. Al poner el interruptor en la posición 1 comienza a funcionar el cronómetro y simultáneamente se genera una corriente en la celda de valoración. Cuando el interruptor se cambia a la posición 2, la electrólisis y el cronómetro se detienen. Sin embargo, con el interruptor en esta posición, continúa saliendo la corriente de la fuente y pasa a través de una resistencia ficticia R_D que tiene aproximadamente la misma resistencia eléctrica que la celda. Esta disposición asegura el funcionamiento continuo de la fuente, lo cual ayuda a mantener una corriente constante.

Fuentes de corriente La fuente de corriente constante para una valoración culombimétrica es un dispositivo electrónico capaz de mantener una corriente constante de 200 mA o más, con una variación de centésimas porcentuales. Dichas fuentes de corriente constante son producidas por diversos fabricantes de instrumentos. El tiempo de electrólisis se puede medir con mucha precisión con un cronómetro digital o un sistema de medida de tiempo informatizado.

Celdas para valoraciones culombimétricas La Figura 22.14 muestra una celda de valoración culombimétrica que consta de un electrodo de trabajo, en el cual se produce el reactivo, y un contraelectrodo (auxiliar) para completar el circuito. Al electrodo de trabajo que se emplea para generar reactivos *in situ* a menudo se lo denomina electrodo generador. Generalmente es un rectángulo de platino, una bobina de alambre o un cilindro de rejilla, con una superficie relativamente grande para minimizar los efectos de la polarización. El contra-electrodo suele estar aislado del medio en que ocurre la reacción por un disco sinterizado o algún otro medio poroso para evitar la interferencia debida a los productos de la reacción que se forman a partir de este electrodo. Por ejemplo, a veces se produce hidrógeno en este electrodo. Como el hidrógeno es un agente reductor, puede presentarse un error sistemático positivo a menos que el gas sea producido en un compartimiento separado.

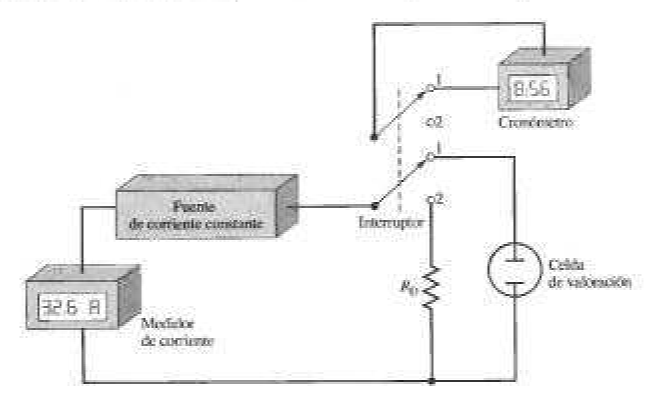


Figura 22.13. Diagrama conceptual de un aparato de valoración culombimétrica. Los valoradores culombimétricos comerciales son totalmente electrónicos y generalmente se controlan por computador.

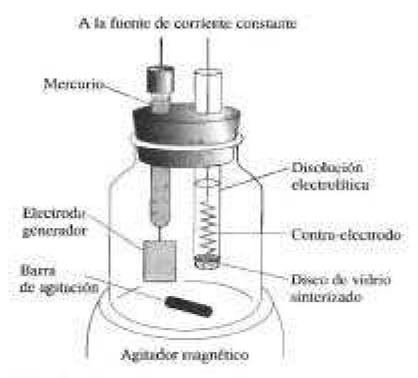


Figura 22.14. Celda de valoración culombimétrica típica.

Una alternativa para aislar el contra-electrodo es la generación de reactivo externamente en un dispositivo similar al que muestra la Figura 22.15. La celda de generación externa está dispuesta de tal modo que el flujo del electrolito continúa durante un breve tiempo después de que la corriente se ha cortado, lo que permite hacer fluir el reactivo residual al interior del vaso de valoración. Observe que el dispositivo de generación que aparece en la Figura 22.15 proporcionará iones hidrógeno o iones hidróxido, dependiendo de la rama que se use. Las celdas de generación externa también se han usado para la generación de otros reactivos como, por ejemplo, el yodo.

Comparación entre las valoraciones culombimétricas y las convencionales

► Los métodos culombimétricos son tan exactos y precisos como los métodos volumétricos comparables.

Los diversos componentes del valorador de la Figura 22.13 tienen su equivalente en los reactivos y aparatos requeridos para una valoración volumétrica. La fuente de corriente constante de magnitud conocida ofrece la misma función que la disolución patrón en un método volumétrico. El cronómetro digital y el interruptor corresponden a la bureta y a la llave de paso, respectivamente. La electricidad pasa a través de la celda durante periodos de tiempo relativamente largos al principio de la valoración culombimétrica, pero los intervalos de tiempo se van reduciendo cada vez más a medida que se aproxima la equivalencia química. Observe que esos pasos son análogos al modo en que se opera con una bureta en una valoración convencional.

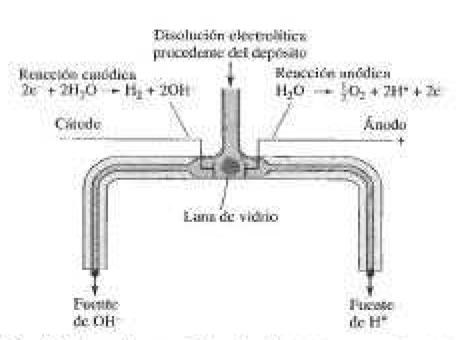


Figura 22.15. Celda para la generación culombimétrica externa de ácido y base.

La valoración culombimétrica ofrece diversas ventajas importantes sobre los procedimientos volumétricos convencionales. Entre las principales ventajas está la eliminación de problemas asociados con la preparación, normalización y almacenamiento de las disoluciones patrón. Esta ventaja es particularmente significativa con reactivos como el cloro, bromo y el ion titanio(III), cuyas disoluciones acuosas son bastante inestables, lo que limita realmente su valor como reactivos volumétricos. Sin embargo, su uso en una determinación culombimétrica es sencillo, puesto que se consumen tan pronto como se han generado.

Los métodos culombimétricos también tienen ventajas en valoraciones de pequeñas cantidades de analito, ya que eligiendo una corriente apropiada se pueden producir cantidades minúsculas de reactivo con facilidad y precisión. En las valoraciones convencionales, resulta poco práctico y con frecuencia inexacto, usar disoluciones muy diluidas y pequeños volúmenes.

Una ventaja adicional del procedimiento culombimétrico es que una sola fuente de corriente constante suministra reactivos para las valoraciones por precipitación, formación de complejos, neutralización u oxidación/reducción. Por último, las valoraciones culombimétricas se automatizan más fácilmente, puesto que es más sencillo tener control sobre la corriente eléctrica que sobre un flujo de líquido.

Las medidas corriente-tiempo que se requieren para una valoración volumétrica son intrínsecamente tanto o más precisas que las medidas equiparables de volumen/molaridad en los métodos volumétricos convencionales, particularmente cuando participan pequeñas cantidades de reactivo. Si la precisión de la valoración queda limitada por la sensibilidad del punto final, los dos métodos de valoración tienen precisiones comparables.

Aplicaciones de las valoraciones culombimétricas

Se han desarrollado valoraciones culombimétricas para todo tipo de reacciones volumétricas[7]. En esta sección se describen algunas aplicaciones seleccionadas.

Valoraciones por neutralización El ion hidróxido puede producirse en la superficie de un cátodo de platino sumergido en una disolución ácida que contiene el analito:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2(g)$$

El ánodo de platino se debe aislar mediante un diafragma para eliminar la posible interferencia de los iones hidrógeno producidos por la oxidación anódica del agua. Una buena alternativa es sustituir el ánodo de platino por un alambre de plata, siempre que se añadan iones cloruro o bromuro a la disolución de analito. La reacción en el ánodo es entonces

$$Ag(s) + Br^- \rightarrow AgBr(s) + e^-$$

El bromuro de plata no interfiere en la reacción de neutralización.

Las valoraciones culombimétricas de ácidos son mucho menos sensibles al error del carbonato que ocurre en los métodos volumétricos (véase la Sección 16A.3). Este error se puede evitar si el dióxido de carbono del disolvente se elimina hirviéndolo o haciendo burbujear un gas inerte, como el nitrógeno, a través de la disolución durante un breve tiempo.

Los iones hidrógeno generados en la superficie del ánodo de platino se pueden usar para la valoración culombimétrica de bases fuertes y también débiles:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

[7] Para un resumen de aplicación, véase J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 14, pp. 14.127-14.133. Nueva York: McGraw-Hill, 1995.

TABLA 22.3

Resumen de valoraciones culombimétricas que incluyen reacciones de neutralización, precipitación y formación de complejos

Especies determinadas	Reacción del electrodo generador	Reacción analítica secundaria
Ácidos	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- + H_2$	$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$
Bases	$H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$
Cl^-, Br^-, I^-	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	$Ag^+ + X^- \rightleftharpoons AgX(s)$
Mercaptanos (RSH)	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	$Ag^+ + RSH \rightleftharpoons AgSR(s) + H^+$
Cl^-, Br^-, I^-	$2Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2e^-$	$Hg_2^{2+} + 2X^- \rightleftharpoons Hg_2X_2(s)$
Zn^{2+}	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2(s)$
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}	Véase la Ecuación 22.9	$HY^{3-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaY^{2-} + H^+$, etc.

Aquí, el cátodo se debe aislar de la disolución del analito para evitar la interferencia del ion hidróxido.

Reacciones de precipitación y formación de complejos Las valoraciones culombimétricas con EDTA se pueden llevar a cabo por la reducción del quelato EDTA amina mercurio(II) en el cátodo de mercurio:

$$HgNH_3Y^{2-} + NH_4^+ + 2e^- \rightarrow Hg(l) + 2NH_3 + HY^{3-} \qquad (22.9)$$

Puesto que el quelato de mercurio es más estable que los complejos correspondientes de cationes como el calcio, zinc, plomo o cobre, la formación de complejos de estos iones tiene lugar sólo después de que el ligando ha sido liberado por el proceso de electrodo. Como se muestra la Tabla 22.3, se pueden generar diversos reactivos precipitantes culombimétricamente. El ion plata es el más ampliamente utilizado y se genera en el ánodo de plata, como se vio en el Recuadro 22.2.

Valoraciones de oxidación/reducción Se han desarrollado valoraciones culombimétricas para muchas, pero no todas, reacciones redox. La Tabla 22.4 muestra

RECUADRO 22.2

Valoración culombimétrica de cloruro en fluidos biológicos

El método de referencia aceptado para determinar cloruros en suero sanguíneo, plasma, orina, sudor y otros fluidos corporales es el procedimiento por valoración culombimétrica[8]. En esta técnica, los iones plata se generan culombimétricamente. Después, los iones plata reaccionan con los iones cloruro para formar cloruro de plata insoluble. El punto final se detecta generalmente por amperometría (véase la Sección 23B.4) cuando tiene lugar un repentino incremento en la corriente al generarse un ligero exceso de Ag^+. En principio, la cantidad absoluta de Ag^+ necesaria para reaccionar cuantitativamente con Cl^- se puede obtener aplicando la ley de Faraday. En la práctica, se usa la calibración. En primer lugar se mide el tiempo t_s requerido para valorar una disolución patrón de cloruro con un número conocido de moles de cloruro $(n_{Cl^-})_s$ usando una corriente constante I. A continuación se utiliza la misma corriente constante para valorar la disolución desconocida y se mide el tiempo t_u. El número de moles de cloruro en la disolución desconocida $(n_{Cl^-})_u$ se obtiene de la siguiente forma:

$$(n_{Cl^-})_u = \frac{t_u}{t_s} \times (n_{Cl^-})_s$$

► RETO: Deduzca la ecuación que aparece en el Recuadro 22.2 para el número de moles de ion cloro en la incógnita. Parta de la ley de Faraday.

[8] L. A. Kaplan y A. J. Pesce, *Clinical Chemistry: Theory, Analysis, and Correlation*, p. 1060. St. Louis: C. V. Mosby, 1984.



Figura 22R.2. Un clorímetro digital comercial. Este valorador culombimétrico se diseñó para determinar el ion cloruro en muestras clínicas como suero, orina y sudor. Se usa en el diagnóstico de fibrosis quística. El clorímetro se usa también en laboratorios de alimentos y de análisis del medio ambiente. (Cortesía de Labconco Corp., Kansas City, MO.)

Si el volumen de la disolución patrón y de la disolución desconocida son los mismas, las concentraciones se pueden sustituir por el número de moles en esta ecuación. En la Figura 22R.2 se muestra un valorador culombimétrico comercial llamado clorímetro.

Otros métodos muy extendidos para determinar cloruros son los electrodos selectivos de iones (véase la Sección 21D), las valoraciones fotométricas (Sección 26A.4) y la dilución isotópica en espectrometría de masas.

que se pueden producir culombimétricamente diversos reactivos redox. Por ejemplo, la generación culombimétrica de bromo permite un gran número de métodos culombimétricos. También son de interés reactivos como la plata(II), el manganeso(III) y el complejo cloruro del cobre(I) que son bastante inestables para ser usados en análisis volumétrico convencional.

TABLA 22.4

Resumen de valoraciones culombimétricas que incluyen reacciones de oxidación/reducción

Reactivo	Reacción en el electrodo generador	Sustancia determinada
Br_2	$2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e^-$	As(III), Sb(III), U(IV), Tl(I), I^-, SCN^-, NH_3, N_2H_4, NH_2OH, fenol, anilina, gas mostaza, mercaptanos, 8-hidroxiquinolina, olefinas
Cl_2	$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$	As(III), I^-, estireno, ácidos grasos
I_2	$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$	As(III), Sb(III), $S_2O_3^{2-}$, H_2S, ácido ascórbico
Ce^{4+}	$Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e^-$	Fe(II), Ti(III), U(IV), As(III), I^-, $Fe(CN)_6^{4-}$
Mn^{3+}	$Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + e^-$	$H_2C_2O_4$, Fe(II), As(III)
Ag^{2+}	$Ag^+ \rightleftharpoons Ag^{2+} + e^-$	Ce(III), V(IV), $H_2C_2O_4$, As(III)
Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	Cr(VI), Mn(VII), V(V), Ce(IV)
Ti^{3+}	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	Fe(III), V(V), Ce(IV), U(VI)
$CuCl_3^{2-}$	$Cu^{2+} + 3Cl^- + e^- \rightleftharpoons CuCl_3^{2-}$	V(V), Cr(VI), IO_3^-
U^{4+}	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	Cr(VI), Ce(IV)

Valoraciones culombimétricas automáticas

Algunos fabricantes de instrumentos ofrecen valoradores culombimétricos automáticos, la mayoría de los cuales hacen uso de un punto final potenciométrico. Algunos de estos instrumentos tienen múltiples propósitos y se pueden usar para la determinación de diversas especies. Otros se diseñan para un solo tipo de análisis. Ejemplos de estos últimos son los valoradores de cloruros, en los cuales el ion plata se forma culombimétricamente; los monitores de dióxido de azufre, en los que se genera anódicamente bromo que oxida el analito a ion sulfato; monitores de dióxido de carbono, en los cuales el gas, absorbido en monoetanolamina, se valora con una base generada culombimétricamente; y los valoradores de agua, en los cuales el reactivo Karl Fischer (véase la Sección 20C.5) se genera electrolíticamente.

Resumen de hoja de cálculo En el segundo experimento del Capítulo 11 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* se construyó una hoja de cálculo para representar gráficamente una curva de valoración culombimétrica. El punto final se detecta mediante los métodos de primera y segunda derivada.

TAREAS EN LA RED

Acuda a **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. A partir del menú de recursos del capítulo, elija los trabajos Web. Localice la sección del Capítulo 22 y haga clic en el enlace con Sistemas Bioanalíticos. Investigue los instrumentos electroquímicos producidos por esta compañía de instrumentos. En particular, describa las características y especificaciones de la celda para la electrólisis volumétrica. Use el buscador Google para localizar empresas que fabrican culombímetros. Compare las características de dos instrumentos fabricados por dos diferentes empresas.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

Nota: Si se proporciona la fórmula completa de una especie, los datos numéricos son concentraciones analíticas molares. Para las especies que aparecen como iones se proporcionan concentraciones molares en el equilibrio.

22.1. Distinga brevemente entre
- *(a) polarización por concentración y polarización cinética.
- (b) un galvanostato y un potenciostato.
- *(c) un culombio y un faraday.
- (d) un electrodo de trabajo y un contra-electrodo.
- (e) el circuito electrolítico y el circuito de control para métodos de potencial controlado.

22.2. Defina brevemente
- *(a) densidad de corriente.
- (b) potencial óhmico.
- *(c) valoración culombimétrica.
- (d) electrólisis de potencial controlado.
- *(e) eficiencia de corriente.
- (f) un equivalente electroquímico.

*22.3. Describa tres mecanismos responsables del transporte de especies disueltas hacia y desde la superficie del electrodo.

22.4. ¿Cómo afecta la existencia de una corriente al potencial de una celda electroquímica?

*22.5. ¿En qué se parecen entre sí la polarización por concentración y la polarización cinética? ¿En qué son diferentes?

22.6. ¿Qué variables experimentales afectan a la polarización por concentración en una celda electroquímica?

22.7. ¿Cuál es el electrolito auxiliar y cuál es su papel en electroquímica?

*22.8. Describa las condiciones que favorecen la polarización cinética en una celda electroquímica.

22.9. ¿En qué difieren los métodos electrogravimétricos y culombimétricos de los métodos potenciométricos? Considere en su respuesta las corrientes, voltajes y la instrumentación.

*22.10. Identifique tres factores que influyan en las características físicas de un depósito electrolítico.

22.11. ¿Cuál es el propósito de un despolarizador?

*22.12. ¿Cuál es la función de (a) un galvanostato y (b) un potenciostato?

*22.13. Distinga entre culombimetría de potencial controlado y culombimetría de corriente constante.

***22.14.** ¿Por qué casi siempre es necesario aislar el electrodo del trabajo del contra-electrodo en un análisis culombimétrico de potencial controlado?

22.15. ¿Por qué siempre se requiere un reactivo auxiliar en una valoración culombimétrica?

22.16. Determine el número de iones que participan en la superficie de un electrodo durante cada segundo en que se hace funcionar una celda electroquímica a 0.020 A con una eficiencia de corriente del 100%, y si los iones que participan son
  (a) monovalentes.
  *(b) divalentes.
  (c) trivalentes.

22.17. Calcule el potencial teórico a 25 °C necesario para iniciar el depósito de
  *(a) cobre de una disolución 0.150 M en Cu^{2+} y tamponada a un pH de 3.00. Se forma oxígeno en el ánodo a 1.00 atm.
  (b) estaño de una disolución que es 0.120 M en Sn^{2+} y tamponada a un pH de 4.00. Se forma oxígeno en el ánodo a 770 torr.
  *(c) bromuro de plata sobre un ánodo de plata a partir de una disolución que es 0.0864 M en Br^- y tamponada a pH de 3.40. Se forma hidrógeno en el cátodo a 765 torr.
  (d) Tl_2O_3 a partir de una disolución que es 4.00 $\times 10^{-3}$ M en Tl^+ y tamponada a un pH de 8.00. La disolución también es 0.010 M en Cu^{2+}, la cual actúa como un despolarizador de cátodo para el proceso

$$Tl_2O_3 + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2Tl^+ + 6OH^- \quad E^0 = 0.020 \text{ V}$$

***22.18.** Calcule el potencial inicial necesario para generar una corriente de 0.078 A en la celda

$$Co|Co^{2+}(6.40 \times 10^{-3}\text{ M})\|Zn^{2+}(3.75 \times 10^{-3}\text{ M})|Zn$$

si esta celda tiene una resistencia de 5.00 Ω.

22.19. La celda

$$Sn|Sn^{2+}(8.22 \times 10^{-4}\text{ M})\|Cd^{2+}(7.50 \times 10^{-2}\text{ M})|Cd$$

tiene una resistencia de 3.95 Ω. Calcule el potencial inicial que se necesitará para tener una corriente de 0.072 A en esta celda.

***22.20.** Se deposita cobre a partir de una disolución 0.200 M en Cu(II) y tamponada a un pH de 4.00. Se forma oxígeno desde el ánodo a una presión parcial de 740 torr. La celda tiene una resistencia de 3.60 Ω; la temperatura es 25 °C. Calcule
  (a) el potencial teórico necesario para iniciar la deposición del cobre a partir de esta disolución.
  (b) la caída de *IR* para una corriente de 0.10 A en esta celda.
  (c) el potencial inicial, dado que el sobrevoltaje de oxígeno es de 0.50 V en estas condiciones.
  (d) el potencial de la celda cuando $[Cu^{2+}]$ es 8.00×10^{-6} M, suponiendo que la caída de *IR* y el sobrevoltaje de O_2 permanecen sin cambio.

22.21. Se va a depositar níquel en un cátodo de platino (área = 120 cm^2) a partir de una disolución de Ni^{2+} 0.200 M y tamponada a un pH de 2.00. Se forma el oxígeno a una presión parcial de 1.00 atm en un ánodo de platino con un área de 80 cm^2. La celda tiene una resistencia de 3.15 Ω; la temperatura es de 25 °C. Calcule
  (a) el potencial termodinámico necesario para iniciar la deposición del níquel.
  (b) la caída de *IR* para una corriente de 1.10 A.
  (c) la densidad de corriente en el ánodo y en el cátodo.
  (d) el potencial inicial aplicado, dado que el sobrevoltaje de oxígeno sobre platino es de aproximadamente 0.52 V en estas condiciones.
  (e) el potencial aplicado cuando la concentración de níquel ha disminuido a 2.00×10^{-4} M. (Suponga que todas las variables excepto $[Ni^{2+}]$ permanecen constantes.)

***22.22.** Se va a depositar plata a partir de una disolución que es 0.150 M en $Ag(CN)_2^-$, 0.320 M en KCN y tamponada a un pH de 10.00. El oxígeno se forma en el ánodo a una presión parcial de 1.00 atm. La celda tiene una resistencia de 2.90 Ω; la temperatura es de 25 °C. Calcule
  (a) el potencial teórico necesario para iniciar el depósito de plata a partir de esta disolución.
  (b) la caída de *IR* asociada con una corriente de 0.12 A.
  (c) el potencial aplicado inicial, dado que el sobrevoltaje de O_2 es 0.80 V.
  (d) el potencial aplicado cuando $[Ag(CN)_2^-]$ es 1.00×10^{-5} M, suponiendo que no hay cambios en la caída de *IR* ni en el sobrevoltaje de O_2.

22.23. Una disolución es 0.150 M en Co^{2+} y 0.0750 M en Cd^{2+}.
  (a) Calcule la concentración de Co^{2+} en la disolución cuando se empieza a depositar el cadmio.
  (b) Calcule el potencial del cátodo necesario para disminuir la concentración de Co^{2+} a 1.00×10^{-5} M.
  (c) Basándose en los apartados (a) y (b), ¿se puede separar cuantitativamente el Co^{2+} del Cd^{2+}?

***22.24.** Una disolución es 0.0500 M en BiO^+ y 0.0400 M en Co^{2+} y tiene un pH de 2.50.
  (a) ¿Cuál es la concentración del catión que se reduce más rápidamente al inicio de la deposición del que se reduce después?

(b) ¿Cuál es el potencial del cátodo cuando la concentración de la especie que se reduce más rápidamente es 1.00×10^{-6} M?

(c) ¿Podemos lograr una separación cuantitativa según los resultados en (a) y (b) anteriores?

22.25. Se propone el análisis electrogravimétrico que incluye el control del potencial del cátodo como una forma de separar Bi^{3+} y Sn^{2+} en una disolución que es 0.200 M en cada ion y tamponada a un pH de 1.50.

(a) Calcule el potencial de cátodo teórico al empezar la deposición del ion que se reduce más rápido.

(b) Calcule la concentración residual de las especies que se reducen más fácilmente al principio de la deposición de las especies que se reducen con menos facilidad.

(c) Proponga un rango (frente a ECS), si existe, dentro del cual se pueda mantener el potencial de cátodo; considere que una concentración residual menor de 10^{-6} M constituye una eliminación cuantitativa.

***22.26.** Los iones haluro se pueden depositar sobre un ánodo de plata mediante la reacción

$$Ag(s) + X^- \rightarrow AgX(s) + e^-$$

(a) Si se usa 1.00×10^{-5} M como criterio de eliminación cuantitativa, ¿es teóricamente posible separar Br^- de I^- mediante el control del potencial del ánodo en una disolución que inicialmente es 0.250 M para cada ion?

(b) ¿La separación de Cl^- y I^- es posible teóricamente en una disolución que inicialmente tiene 0.250 M de cada ion?

(c) Si fuera posible la separación ya sea en (a) o (b), ¿qué rango de potencial de ánodo (frente a ECS) se debería usar?

22.27. Una disolución es 0.100 M en cada uno de los dos cationes que se pueden reducir, A y B. La eliminación de la especie que se reduce con más facilidad (A) es considerada completa cuando [A] ha disminuido hasta 1.00×10^{-5} M. ¿Qué diferencia mínima en los potenciales de electrodo patrón permitirá la separación de A sin la interferencia de B cuando

A es	B es
(a) monovalente	monovalente
(b) divalente	monovalente
(c) trivalente	monovalente
(d) monovalente	divalente
(e) divalente	divalente
(f) trivalente	divalente
(g) monovalente	trivalente
(h) divalente	trivalente
(i) trivalente	trivalente

***22.28.** Calcule el tiempo necesario para que una corriente constante de 0.852 A deposite 0.250 g de Co(II) como

(a) cobalto elemental en la superficie de un cátodo.

(b) Co_3O_4 en un ánodo.

Suponga que la eficiencia de corriente es del 100% en ambos casos.

22.29. Calcule el tiempo necesario para que una corriente constante de 1.20 A deposite 0.500 g de

(a) Tl(III) como el elemento sobre un cátodo.

(b) Tl(I) como Tl_2O_3 sobre un ánodo.

(c) Tl(I) como el elemento sobre un cátodo.

***22.30.** Una muestra de 0.2416 g de un ácido orgánico purificado fue neutralizada con el ion hidróxido producido en 5 min y 24 s por una corriente constante de 367 mA. Calcule el peso equivalente en gramos del ácido.

22.31. La concentración de CN^- de 10.0 mL de una disolución de recubrimiento electrolítico fue determinada mediante una valoración con ion hidrógeno electrogenerado hasta un punto final de anaranjado de metilo. El cambio de color ocurrió después de 3 min y 22 s con una corriente de 43.4 mA. Calcule el número de gramos de NaCN por litro de disolución. Calcule también las ppm de NaCN en la disolución.

***22.32.** Se añadió un exceso de $HgNH_3Y^{2-}$ a 25.00 mL de agua de pozo. Exprese la dureza del agua en ppm de $CaCO_3$ si el EDTA necesario para la valoración se generó en un cátodo de mercurio (véase la Ecuación 22.9) en 1.05 min por una corriente constante de 52.7 mA. Suponga que la eficiencia de la corriente es de 100%.

22.33. El I_2 generado electrolíticamente se usó para determinar la cantidad de H_2S en 100.0 mL de agua salobre. Después de añadir el exceso de KI, la valoración requirió una corriente constante de 36.32 mA durante 10.12 min. La reacción fue

$$H_2S + I_2 \rightarrow S(s) + 2H^+ + 2I^-$$

Exprese los resultados del análisis en ppm de H_2S.

***22.34.** El nitrobenceno en 194 mg de una mezcla orgánica se redujo a fenilhidroxilamina a un potencial constante de −0.96 V (frente a ECS) aplicado a un cátodo de mercurio:

$$C_6H_5NO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow C_6H_5NHOH + H_2O$$

La muestra se disolvió en 100 mL de metanol; después de llevar a cabo la electrólisis durante 30 min, se juzgó completa la reacción. Un culombímetro electrónico, en serie con la celda, indicó que la reducción requirió 31.23 C. Calcule el porcentaje de $C_6H_5NO_2$ en la muestra.

*22.35. El contenido de fenol, originado por un horno de coque, en una corriente de agua se determinó por análisis culombimétrico. Se acidularon levemente 100 mL de muestra y se le añadió un exceso de KBr. Para producir Br_2 para la reacción

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow Br_3C_6H_2OH(s) + 2HBr$$

se requirió una corriente continua de 0.0313 A durante 7 min y 33 s. Exprese los resultados de este análisis en partes de C_6H_5OH por millón de partes de agua. (Suponga que la densidad del agua es de 1.00 g/mL).

22.36. A un potencial de −1.0 V (contra ECS), el CCl_4 en metanol se reduce a $CHCl_3$ en un cátodo de mercurio:

$$2CCl_4 + 2H^+ + 2e^- + 2Hg(l) \rightarrow 2CHCl_3 + Hg_2Cl_2(s)$$

A −1.80 V, el $CHCl_3$ reacciona posteriormente para dar CH_4:

$$2CHCl_3 + 6H^+ + 6e^- + 6Hg(l) \rightarrow 2CH_4 + 3Hg_2Cl_2(s)$$

Varias muestras de 0.750 g diferentes que contienen CCl_4, $CHCl_3$ y especies orgánicas inertes se disolvieron en metanol y fueron electrolizadas a −1.0 V hasta que la corriente se aproximó a cero. Un culombímetro indicó la carga requerida para completar la reacción, como aparece en la columna central de la siguiente tabla. Después, el potencial del cátodo se ajustó a −1.8 V. Para este potencial se requirió una carga adicional que aparece en la última columna de la tabla.

Muestra n.°	Carga requerida a −1.0 V, C	Carga requerida a −1.8 V, C
1	11.63	68.60
2	21.52	85.33
3	6.22	45.98
4	12.92	55.31

Calcule el porcentaje de CCl_4 y de $CHCl_3$ en cada mezcla.

22.37. Una sola muestra que contiene únicamente $CHCl_3$ y CH_2Cl_2 se dividió en cinco partes para obtener muestras a fin de poder repetir las determinaciones. Cada muestra se disolvió en metanol y fue electrolizada en una celda con un cátodo de mercurio; el potencial del cátodo se mantuvo constante a −1.80 V (frente a ECS). Ambos compuestos fueron reducidos a CH_4 (véase el Problema 22.36 para la reacción). Calcule el valor medio de los porcentajes de $CHCl_3$ y CH_2Cl_2 en la mezcla. Halle las desviaciones estándar y las desviaciones estándar relativas.

Muestra	Masa de la muestra, g	Carga requerida, C
1	0.1309	306.72
2	0.1522	356.64
3	0.1001	234.54
4	0.0755	176.91
5	0.0922	216.05

22.38. Construya la curva de valoración culombimétrica de 100.0 mL de una disolución de H_2SO_4 1 M que contiene Fe(II), valorado con Ce(IV) generado a partir de Ce(III) 0.075 M. La valoración se realiza por potenciometría. La cantidad inicial presente de Fe(II) es de 0.05182 mmol. Se usa una corriente constante de 20.0 mA. Halle el tiempo correspondiente al punto de equivalencia. Use después la estequiometría de la reacción para calcular la cantidad de Fe^{3+} producida y la cantidad de Fe^{2+} residual a unos 10 valores de tiempo antes del punto de equivalencia. Use la ecuación de Nernst para determinar el potencial del sistema. Halle el potencial del punto de equivalencia de la manera acostumbrada para una valoración redox. Para aproximadamente 10 valores de tiempo después del punto de equivalencia, calcule la cantidad de Ce^{4+} producida a partir de la electrólisis y la cantidad de Ce^{3+} residual. Trace la gráfica de la curva del potencial del sistema frente al tiempo de electrólisis.

*22.39. Es posible determinar trazas de anilina, $C_6H_5NH_2$, en agua potable por la reacción con un exceso de Br_2 generado electrolíticamente:

$$3Br_2 + C_6H_5NH_2 \rightleftharpoons Br_3C_6H_2NH_2 + 3H^+ + 3Br^-$$

Luego se invierte la polaridad del electrodo de trabajo, y el exceso de Br_2 se determina por una valoración culombimétrica que incluye la generación de Cu(I):

$$Br_2 + 2Cu^+ \rightarrow 2Br^- + 2Cu^{2+}$$

Se añadieron las cantidades adecuadas de KBr y $CuSO_4$ a 25.0 mL de muestra que contiene anilina. Calcule la masa de $C_6H_5NH_2$ (en microgramos) en la muestra a partir de los siguientes datos:

Electrodo de trabajo funcionando como	Tiempo de generación con una corriente constante de 1.51 mA, min
Ánodo	3.76
Cátodo	0.270

*22.40. La quinona se puede reducir a hidroquinona con un exceso de Sn(II) generado electrolíticamente:

$$C_6H_4O_2 + Sn^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2 + Sn^{4+}$$

Entonces, se invierte la polaridad del electrodo de trabajo, y el exceso de Sn(II) se oxida con Br_2 generado en una valoración culombimétrica:

$$Sn^{2+} + Br_2 \rightarrow Sn^{4+} + 2\,Br^-$$

Se añadieron cantidades adecuadas de $SnCl_4$ y KBr a 50.0 mL de muestra. Calcule el peso del $C_6H_4O_2$ en la muestra a partir de los siguientes datos:

Electrodo de trabajo funcionando como	Tiempo de generación con corriente constante de 1.062 mA, min
Cátodo	8.34
Ánodo	0.691

22.41. **Problema de alto grado de dificultad.** Se formó ion sulfuro (S^{2-}) en aguas residuales por la acción de las bacterias anaerobias sobre la materia orgánica. El sulfuro puede adquirir fácilmente protones para formar H_2S que es volátil y tóxico. Además de la toxicidad y el desagradable olor, el sulfuro y el H_2S originan problemas de corrosión debido a que se pueden convertir fácilmente en ácido sulfúrico cuando las condiciones cambian y se vuelven aerobias. Un método común para determinar el sulfuro es mediante una valoración culombimétrica que genera ion plata. En el electrodo generador, la reacción es $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$. La reacción de valoración es $S^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2S(s)$.

(a) Se usó un clorímetro digital para determinar la masa de sulfuro en una muestra de agua residual. El clorímetro ofrece directamente una lectura en ng de Cl^-. En las determinaciones de cloruro, se usó la misma reacción generadora, pero la reacción de valoración es $Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl(s)$. Deduzca una ecuación que relacione la cantidad deseada en ng de S^{2-}, con la lectura del clorímetro en ng de Cl^-.

(b) Un patrón particular de agua residual dio una lectura de 1689.6 ng de Cl^-. ¿Qué carga total, en culombios, se requirió para generar el Ag^+ necesario para precipitar el sulfuro en este patrón?

(c) Los siguientes resultados fueron obtenidos en muestras de 20.00 mL que contenían cantidades conocidas de sulfuro (D. T. Pierce, M. S. Applebee, C. Lacher y J. Bessie, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 1734). Cada patrón fue analizado por triplicado y se registró la masa de cloruro. Convierta cada uno de los resultados de cloruro en ng de S^{2-}.

Masa conocida de S^{2-}, ng	Masa de Cl determinada, ng		
6365	10 447.0	10 918.1	10 654.9
4773	8416.9	8366.0	8416.9
3580	6528.3	6320.4	6638.9
1989	3779.4	3763.9	3936.4
796	1682.9	1713.9	1669.7
699	1127.9	1180.9	1174.3
466	705.5	736.4	707.7
373	506.4	521.9	508.6
233	278.6	278.6	247.7
0	−22.1	−19.9	−17.7

(d) Determine la media de la masa de S^{2-} en ng, la desviación estándar y el RSD porcentual de cada patrón.

(e) Prepare una gráfica de la masa media de S^{2-} determinada (ng) frente la masa real (ng). Determine la pendiente, la intersección, el error estándar y el valor de R^2. Comente si los datos se ajustan a un modelo lineal.

(f) Determine el límite de detección (LD) en ng y en ppm empleando un factor *k* de 2 (véase la Ecuación 8.22).

(g) Una muestra de agua residual desconocida dio una lectura media de 893.2 ng de Cl^-. ¿Cuál es la masa de sulfuro en ng? Si se añadieron al recipiente de valoración 20.00 mL de la muestra de agua residual, ¿cuál es la concentración de S^{2-} en ppm?

CAPÍTULO 23

Voltametría

La intoxicación por plomo (saturnismo) en niños puede ser causa de anorexia, vómitos, convulsiones y lesiones cerebrales permanentes. El plomo puede llegar al agua potable por lixiviación de las soldadura empleadas en las uniones de tuberías de cobre. La voltametría de redisolución anódica, tema de este capítulo, es uno de los métodos analíticos más sensibles para determinar metales pesados, como el plomo. En la fotografía adjunta, se muestra una celda de tres electrodos que se emplea en dicha técnica. El electrodo de trabajo es un electrodo de carbono vitrificado, sobre el cual se deposita una fina película de mercurio. El plomo se deposita en el mercurio como amalgama en una etapa de electrólisis. Después de dicha etapa, se realiza un barrido de potencial anódico hacia valores positivos, para oxidar (separar) el metal de la película. Se pueden detectar niveles de concentraciones muy bajos, de unas pocas partes por billón.



Por cortesía de Bioanalytical Systems, Inc.

*Se llama **métodos voltamétricos** a las técnicas electroanalíticas que dependen de la medida de corrientes en función del potencial aplicado. En ellos, se usan condiciones que facilitan la polarización del electrodo de trabajo o indicador. En general, para favorecer la polarización, los electrodos de trabajo en voltametría son relativamente pequeños, con un área superficial de unos pocos milímetros cuadrados como máximo y, en algunas aplicaciones, son de apenas unas pocas micras cuadradas.*

La voltametría se basa en la medida de la corriente en una celda electroquímica en condiciones de polarización por concentración completa, de forma que la velocidad de oxidación o reducción del analito está limitada por la velocidad de transferencia de masa del analito a la superficie del electrodo. La voltametría difiere de la electrogravimetría y la culombimetría en que estos dos últimos métodos abarcan pasos para minimizar o compensar los efectos de la polarización por concentración. Además, el consumo del analito en voltametría es mínimo, mientras que en los otros dos métodos casi todo el analito se convierte en producto.

*El campo de la voltametría se desarrolló a partir de la **polarografía**, una forma de voltametría que descubrió el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky a comienzos de la década de 1920[1]. La polarografía es todavía una rama importante de la voltametría y difiere de los otros tipos de voltametría en que se usa como electrodo de trabajo un **electrodo gotero de mercurio** (EGM). La construcción y las singulares propiedades de este electrodo son tema de la Sección 23B.5[2].*

Los químicos analíticos, inorgánicos, físicos y biológicos emplean en general la voltametría para estudios fundamentales de (1) procesos de oxidación y reducción en diversos medios, (2) procesos de adsorción en superficies y (3) mecanismos de

Históricamente, se ha llamado **microelectrodos** a los electrodos de trabajo con área de superficie menor de unos pocos milímetros cuadrados. En los últimos años, este término se aplica a electrodos con áreas en la escala de las micras. En la bibliografía antigua, a los electrodos con área de micras se les llamaba habitualmente **ultramicroelectrodos**.

Los **métodos voltamétricos** se basan en la medida de la corriente en función del potencial aplicado a un electrodo pequeño.

La **polarografía** es la voltametría con el electrodo gotero de mercurio.

[1] Heyrovsky, *Chem. Listy*, **1922**, *16*, 256.
[2] Véase una retrospectiva sobre la polarografía y la voltametría en A. J. Bard y C. G. Zoski, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 346A.

transferencia de electrones en superficies de electrodo modificadas químicamente. Actualmente se usan diversas formas de voltametría con fines analíticos[1]. *La voltametría de redidisolución es hoy en día un método significativo de análisis de trazas, particularmente en la determinación de metales en el medio ambiente. La polarografía diferencial de impulsos y la voltametría de barrido rápido son importantes en la determinación de especies de interés farmacéutico. Los detectores voltamétricos y otros detectores electroquímicos son habitualmente utilizados en cromatografía líquida de alta resolución (CLAR) y en la electroforesis capilar (véanse las Secciones 32A y 33C). Las técnicas amperométricas se utilizan mucho en la tecnología de sensores y en el seguimiento de valoraciones y reacciones de interés biológico. Los métodos voltamétricos modernos continúan siendo unas poderosas herramientas empleadas por los diferentes tipos de químicos interesados en el estudio y aplicación de los procesos de oxidación, reducción y adsorción.*



Jaroslav Heyrovsky nació en Praga en 1890. Le fue otorgado el Premio Nobel de Química en 1959 por el descubrimiento y desarrollo de la polarografía. Su invención del método polarográfico se remonta a 1922, después de lo cual se concentró en el desarrollo de esta nueva rama de la electroquímica. Falleció en 1967.

23A SEÑALES DE EXCITACIÓN

En voltametría, el voltaje del electrodo de trabajo se varía de manera sistemática mientras se mide la respuesta de la corriente. Se pueden aplicar al electrodo varias funciones distintas de voltaje-tiempo, llamadas **señales de excitación**. La más sencilla es un barrido lineal, en el que el potencial del electrodo de trabajo se varía linealmente con el tiempo. Es habitual que el potencial de dicho electrodo se modifique en un intervalo de 1-2 V. Otras formas de onda que pueden aplicarse son las de onda pulsada y onda triangular. Las formas de onda de cuatro de los tipos más usados de señales de excitación en voltametría se muestran en la Figura 23.1. La señal de excitación voltamétrica clásica es el barrido lineal, que se ilustra en la Figura 23.1a, donde el voltaje de corriente continua aplicado a la celda se incrementa

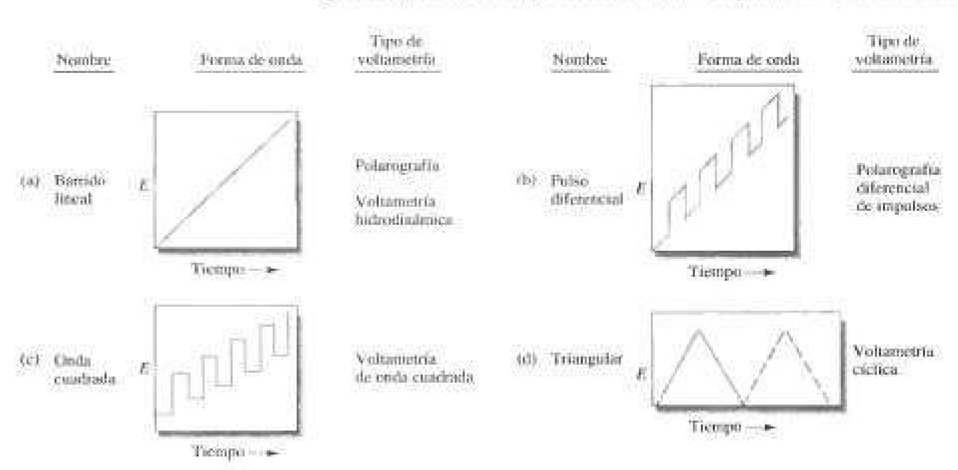


Figura 23.1. Señales de excitación de voltaje frente a tiempo usadas en voltametría.

[1] Véase más información sobre métodos voltamétricos en J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 14, pp. 14.57-14.93. Nueva York: McGraw-Hill, 1995; *Analytical Voltammetry*, M. R. Smyth y F. G. Vos (eds.). Nueva York: Elsevier, 1992; A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2.ª ed. Nueva York: Wiley, 2001; y *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2.ª ed., P. T. Kissinger y W. R. Heineman (eds.). Nueva York: Marcel Dekker, 1996.

linealmente en función del tiempo. La corriente que se desarrolla en la celda se mide entonces en función del voltaje aplicado.

En las Figuras 23.1b y 23.1c se muestran dos señales de excitación del tipo impulso. La corriente se mide en diversos momentos durante la vida de estos impulsos, como se analiza en la Sección 23C. En el caso de la forma de onda triangular que se ilustra en la Figura 23.1d, el potencial se varía linealmente entre valores máximo y mínimo. Este proceso suele repetirse numerosas veces, mientras se registra la corriente en función del potencial.

Los tipos de voltametría que hacen uso de las diversas señales de excitación también se mencionan en la Figura 23.1. Los detalles sobre la primera de estas técnicas, en las partes a-c de dicha figura, se estudian en las secciones subsiguientes. La voltametría cíclica ha encontrado una aplicación considerable como herramienta de diagnóstico para aportar información acerca de los mecanismos de reacciones de oxidación/reducción en diversas condiciones. Se estudia en la Sección 23D.

23B VOLTAMETRÍA DE BARRIDO LINEAL

En el primero y más sencillo de los métodos voltamétricos, el potencial del electrodo de trabajo se aumenta o disminuye a una velocidad típica de 2-5 mV/s. La corriente, que usualmente es de microamperios, se registra entonces para obtener un **voltamograma**, que es una gráfica de la corriente en función del potencial aplicado.

Un **electrolito de soporte** es una sal añadida en exceso a la disolución del analito. Es habitual que se trate de una sal de un metal alcalino que no reaccione con el electrodo de trabajo a los potenciales empleados. La sal reduce los efectos de la migración y la resistencia de la disolución.

23B.1. Instrumentos voltamétricos

La Figura 23.2 muestra los componentes de un aparato sencillo para medidas voltamétricas de barrido lineal. La celda se compone de tres electrodos sumergidos en una disolución que contiene el analito y un exceso de un electrolito no reactivo, llamado **electrolito soporte**. (Observe la similitud de esta celda con la de electrólisis de potencial controlado que se muestran en la Figura 22.7.) Uno de los tres electrodos es el **electrodo de trabajo**, cuyo potencial frente a un **elec-**

El **electrodo de trabajo** es el sitio donde se oxida o reduce el analito. El potencial entre el electrodo de trabajo y el **electrodo de referencia** está controlado. La corriente de la electrólisis pasa entre el electrodo de trabajo y un **contra-electrodo**.

S
R
A
B
C
Amperímetro
3.15 nA
Electrodo de trabajo
Contra-electrodo
Electrodo de referencia
0.562 V
Voltímetro digital

Figura 23.2. Potenciostato manual para voltametría.

trodo de referencia se varía linealmente con el tiempo. Las dimensiones del electrodo de trabajo son pequeñas para intensificar su tendencia a la polarización. El electrodo de referencia tiene un potencial que permanece constante durante el experimento. El tercer electrodo es un **contra-electrodo**, en muchos casos una espiral de alambre de platino o un depósito de mercurio. La corriente de la celda pasa entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo[4]. La fuente de la señal es una fuente de alimentación de corriente continua variable, consistente en un acumulador en serie con una resistencia variable *R*. El potencial deseado se selecciona al mover el contacto *C* a la posición apropiada de la resistencia. El voltímetro digital tiene una resistencia eléctrica tan alta ($>10^{11}\ \Omega$) que prácticamente no fluye corriente en el circuito que contiene el medidor y el electrodo de referencia. Así pues, casi toda la corriente de la fuente pasa entre el contra-electrodo y el electrodo de referencia. El voltamograma se registra al mover el contacto *C* de la Figura 23.2 y registrar la corriente resultante en función del potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia.

En principio, el potenciostato manual de la Figura 23.2 serviría para generar un voltamograma de barrido lineal. En un experimento de este tipo, el contacto *C* se mueve a una velocidad constante de *A* a *B* para producir la señal de excitación que se muestra en la Figura 23.1a. La corriente y el voltaje se registran entonces a intervalos de tiempo iguales y consecutivos durante el barrido de voltaje (o tiempo). Sin embargo, en los instrumentos voltamétricos modernos las señales de excitación ilustradas en la Figura 23.1 se generan electrónicamente. Dichos instrumentos varían el potencial de manera sistemática respecto del electrodo de referencia y registran la corriente resultante. La variable independiente en este experimento es el potencial del electrodo de trabajo frente al electrodo de referencia, y no el potencial entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo. El potenciostato diseñado para voltametría de barrido lineal se describe en el Recuadro 23.1.

RECUADRO 23.1

Instrumentos voltamétricos basados en amplificadores operacionales

En el Recuadro 21.5 se describe el uso de amplificadores operacionales para medir el potencial de celdas electroquímicas. Estos amplificadores también pueden usarse para medir corrientes así como en otras tareas de medida y control. Considere la medida de corriente, como se ilustra la Figura 23R.1.

En este circuito, la fuente de voltaje *E* está conectada a un electrodo de una celda electroquímica, lo que produce la corriente *I* en la celda. Dada la alta resistencia de entrada del amplificador, prácticamente toda la corriente pasa por la resistencia *R* a la salida del mismo. El voltaje a la salida del amplificador viene dado por $E_{salida} = -IR$, donde el signo negativo se debe a que el voltaje de salida del amplificador E_{salida} debe ser de signo opuesto a la caída de voltaje a través

[4] En sus inicios, la voltametría se efectuaba con un sistema de dos electrodos y no con el de tres que se muestra en la Figura 23.2. En el sistema de dos electrodos, el segundo de ellos es un electrodo metálico grande, como un depósito de mercurio, o un electrodo de referencia suficientemente grande para que no se polarice durante el experimento. Este segundo electrodo combina las funciones de electrodo de referencia y contra-electrodo de la Figura 23.2. En este caso, se supone que el potencial del segundo electrodo permanece constante durante el barrido, de modo que el potencial del microelectrodo es simplemente la diferencia entre el potencial aplicado y el del segundo electrodo. Sin embargo, en el caso de disoluciones de resistencia eléctrica alta, este supuesto no es válido, ya que la caída de *IR* se vuelve significativa y aumenta al hacerlo la corriente. La consecuencia es la deformación del voltamograma. Hoy, casi todos los estudios voltamétricos se realizan con el sistema de tres electrodos.

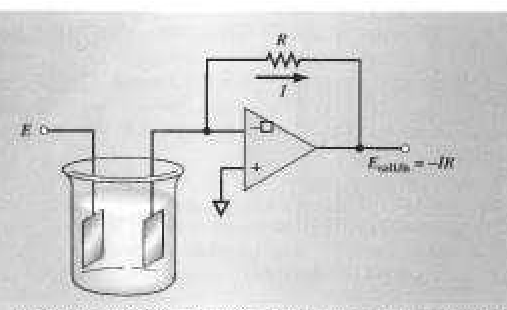


Figura 23R.1. Circuito de amplificador operacional para medir corrientes voltamétricas.

de la resistencia R, con el fin de que la diferencia de potencial entre las entradas del amplificador operacional sea cercana a 0 V. Al despejar I en esta ecuación, se obtiene

$$I = \frac{-E_{salida}}{R}$$

En otras palabras, la corriente en la celda electroquímica es proporcional al voltaje de salida del amplificador operacional. El valor de la corriente se puede calcular entonces a partir de los valores medidos de E_{salida} y la resistencia R. El circuito se llama **convertidor de corriente-voltaje.**

Los amplificadores operacionales pueden usarse para construir un potenciostato automático de tres electrodos, como se ilustra en la Figura 23R.2. Observe que el circuito de medida de corriente de la Figura 23R.1 se conecta al electrodo de trabajo de la celda (amplificador operacional C). El electrodo de referencia se conecta a un seguidor de voltaje (amplificador operacional B). Como se indica en el Recuadro 21.4, el seguidor de voltaje monitoriza el potencial del electrodo de referencia sin extraer corriente de la celda. La salida del amplificador operacional B, que es el potencial del electrodo de referen-

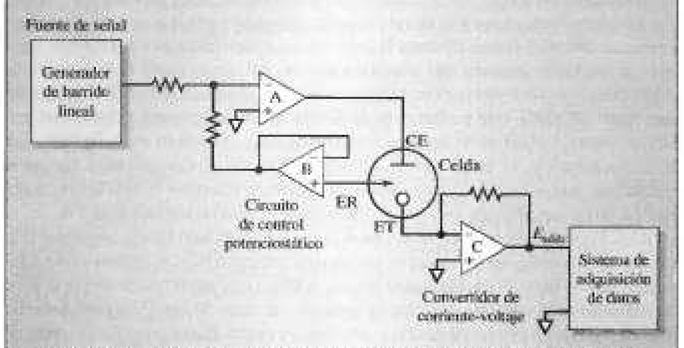


Figura 23R.2. Potenciostato de amplificador operacional. La celda de tres electrodos consta de un electrodo de trabajo (ET), un electrodo de referencia (ER) y un contra-electrodo (CE).

(continúa)

cia, retroalimenta la entrada del amplificador operacional A para completar el circuito. Las funciones de este último amplificador son: (1) proporcionar la corriente en la celda electroquímica, entre el contra-electrodo y el electrodo de trabajo, y (2) mantener la diferencia de potencial entre los electrodos de referencia y de trabajo en el valor que proporciona el generador de voltaje de barrido lineal.

En la práctica, el generador de voltaje de barrido lineal barre el potencial entre los electrodos de referencia y de trabajo, mientras que la corriente en la celda se monitoriza con el amplificador operacional C. El voltaje de salida del amplificador operacional B, que es proporcional a la corriente I, se registra o adquiere mediante un computador para poder analizar y presentar los datos[5].

23B.2. Electrodos voltamétricos

Los electrodos que se emplean en voltametría tienen formas diversas. Como se muestra en la Figura 23.3a, por lo general se trata de pequeños discos planos de un conductor, que se introducen a presión en una varilla de material inerte, como el Teflón o Kel-F, que lleva incorporado un contacto de alambre. El conductor puede ser un material inerte, como el platino u oro; grafito pirolítico o carbono vitrificado; un semiconductor, como el estaño u óxido de indio, o un metal recubierto con una película de mercurio. Como se ilustra en la Figura 23.4, el intervalo de potenciales aplicable a estos electrodos en disoluciones acuosas es variable y depende no sólo del material del electrodo, sino también de la composición de la disolución en la que se sumerge. En general, el límite de potenciales positivos se debe a las grandes corrientes que resultan de la oxidación del agua para dar oxígeno molecular. Los límites negativos resultan de la reducción del agua, para dar hidrógeno. Advierta que los electrodos de mercurio toleran potenciales negativos relativamente grandes, debido al alto sobrevoltaje del hidrógeno en este metal.

► Con los electrodos de mercurio pueden usarse potenciales negativos grandes.

Los electrodos de mercurio han sido ampliamente utilizados en voltametría por diversas razones. Una es que el intervalo de potencial negativo que se acaba de indicar es relativamente amplio. Además, muchos iones metálicos se reducen reversiblemente a amalgamas en la superficie del electrodo de mercurio, lo cual simplifica las reacciones químicas. En el caso de los electrodos de gotas de mercurio, se forma fácilmente una superficie metálica nueva generando una nueva gota. Los electrodos de mercurio tienen diversas formas. La más sencilla es un electrodo de película de mercurio formado por electrodeposición del metal sobre un electrodo de disco, como el que se muestra en la Figura 23.3a. El **electrodo de gota colgante de mercurio** (EGCM), que se ilustra en la Figura 23.3b, se encuentra disponible comercialmente y consiste en un tubo capilar muy fino, conectado a un depósito que contiene mercurio. El metal sale de manera forzada del capilar gracias a un pistón desplazado por un tornillo micrométrico. El micrómetro permite la formación de gotas con áreas superficiales con una reproducibilidad igual o inferior a un 5%.

Los metales que son solubles en mercurio forman aleaciones líquidas, llamadas **amalgamas**.

En la Figura 23.3c aparece un electrodo gotero de mercurio típico, que fue el empleado en casi todos los primeros experimentos polarográficos. Consiste en un tubo capilar fino de unos 10 cm (diámetro interno de 0.05 mm) por el que se fuerza el paso de mercurio mediante una columna de mercurio de unos 50 cm. El capilar tiene un diámetro tal que a intervalos de 2-6 s se forma y cae una nueva gota. El diámetro de la gota es de 0.5-1 mm y muy reproducible. En algunas aplicaciones, el intervalo de

[5] Véase un análisis completo de los potenciostatos de tres electrodos de amplificador operacional en P. T. Kissinger, en *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, P. T. Kissinger y W. R. Heineman (eds.), pp. 165-194. Nueva York: Marcel Dekker, 1996.

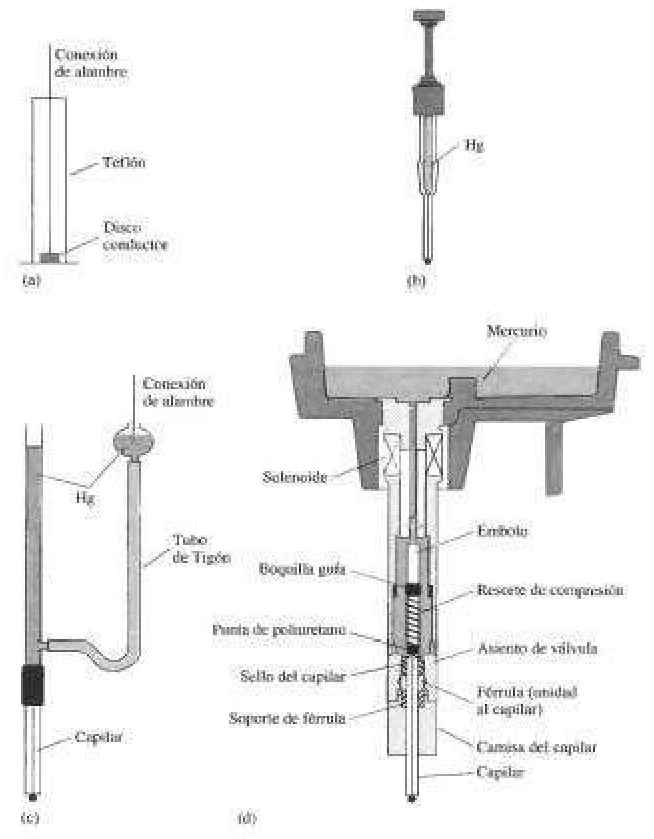


Figura 23.3. Algunos tipos de electrodos voltamétricos comunes: (a) de disco; (b) de gota colgante de mercurio; (c) gotero de mercurio, y (d) de gota estacionaria de mercurio.

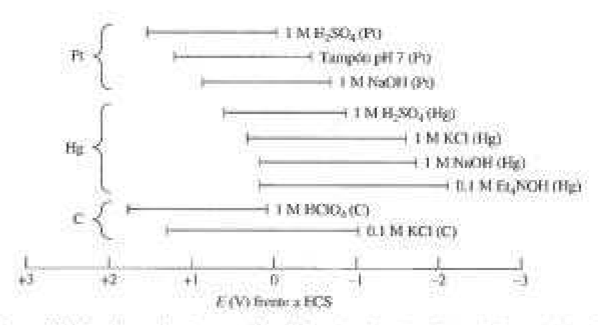


Figura 23.4. Intervalos de potenciales de los tipos de electrodos en diversos electrolitos soporte. (Adaptado de A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2.ª ed. Nueva York. Wiley, 2001, contraportada. Material usado con autorización de John Wiley & Sons, Inc.)

goteo se controla mediante una llave mecánica, que hace caer la gota después de transcurrido un intervalo fijo de tiempo desde el inicio de su formación.

La Figura 23.3d corresponde a un electrodo de mercurio disponible comercialmente, que puede usarse como electrodo gotero de mercurio o como electrodo de gota colgante de mercurio. El mercurio está contenido en un depósito de revestimiento plástico situado a unos 15 cm por encima del extremo superior del capilar. Un resorte de compresión oprime el émbolo de punta de poliuretano contra la cabeza del capilar, lo que impide el flujo del mercurio. El émbolo se levanta al activar el solenoide mediante una señal del sistema de control. El capilar tiene un diámetro mucho mayor (0.15 mm) que el habitual y, como resultado, la formación de la gota es muy rápida. La válvula se cierra tras 50, 100 o 200 ms, dejando una gota totalmente formada, hasta que es desplazada por la llave de goteo mecánica incluida en el bloque de soporte del electrodo. Este sistema tiene la ventaja de que se forma rápidamente una gota de tamaño completo y permite demorar las medidas de corriente hasta que el área de superficie sea estable y constante. El procedimiento elimina en gran parte las fluctuaciones de corriente significativas que ocurren con el electrodo de gotas de mercurio clásico.

23B.3. Voltamogramas

▶ La convención de signos estadounidense para la voltametría considera que las corrientes catódicas son positivas, y las anódicas, negativas. Los voltamogramas se representan con la corriente positiva en el hemisferio superior, y la negativa en el inferior. Por razones principalmente históricas, el eje del potencial está dispuesto de manera que los potenciales menos positivos (más negativos) van de izquierda a derecha.

La Figura 23.5 muestra un voltamograma de barrido lineal característico para una electrólisis que implica la reducción de una especie de analito A para obtener un producto P en un electrodo de película de mercurio. En este caso, se supone que el electrodo está conectado con la terminal negativa del generador de barrido lineal, de modo que los potenciales aplicados tienen signo negativo, como se muestra. Por convenio, las corrientes catódicas (de reducción) se consideran positivas, y las anódicas, negativas. En este experimento hipotético, se parte de la premisa de que la disolución es aproximadamente 10^{-4} M en A, 0.0 M en P y 0.1 M en KCl, que sirve como electrolito soporte. La semirreacción en el electrodo de trabajo es la reacción reversible

$$A + ne^- \rightleftharpoons P$$

Por comodidad, se omiten las cargas de A y P.

Los voltamogramas de barrido lineal en condiciones de barrido lento (unos pocos milivoltios por segundo) generalmente tienen la forma de una curva sigmoidea (en forma

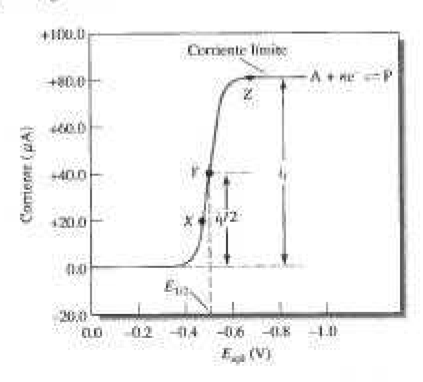


Figura 23.5. Voltamograma de barrido lineal para la reducción de una especie hipotética A para dar un producto P. La corriente límite i_l es proporcional a la concentración del analito y se usa para análisis cuantitativo. El potencial de onda media $E_{1/2}$ se relaciona con el potencial estándar de la semirreacción y suele utilizarse para la identificación cualitativa de la especie. El potencial medio es el potencial aplicado en el que la corriente es $i_l/2$.



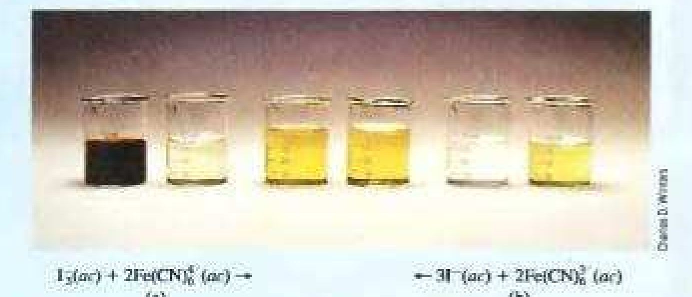
$H_2O + I_3^-(ac) + H_3AsO_3(ac) \rightarrow$ (a) $\leftarrow 3I^-(ac) + H_3AsO_4(ac) + H^+(ac)$ (b)

Fotografía a color 1 Equilibrio Químico 1: Reacción entre el yoduro y el arsénico (III) a pH 1. (a) un milimol de I_3^- adicionado a un milimol de H_3AsO_3. (b) Tres milimoles de I^- adicionados a un milimol de H_3AsO_4. Ambas combinaciones de disoluciones dan lugar al mismo estado final de equilibrio (Sección 9B.1, página 236).



$H_2O + I_3^-(ac) + H_3AsO_3(ac) \rightarrow$ (a) $\leftarrow 3I^-(ac) + H_3AsO_4(ac) + H^+(ac)$ (b)

Fotografía a color 2 Equilibrio químico 2: La misma reacción de la fotografía a color 1 llevada a cabo a pH 7 da lugar a un estado de equilibrio distinto al de la fotografía a color 1; pero al igual que en la fotografía a color 1, se produce el mismo estado tanto en una dirección (a) como en la inversa (b) (Sección 9B.1 página 236).



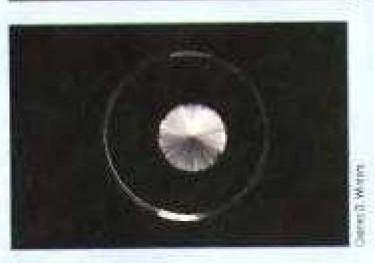
$I_3^-(ac) + 2Fe(CN)_6^{4-}(ac) \rightarrow$ (a) $\leftarrow 3I^-(ac) + 2Fe(CN)_6^{3-}(ac)$ (b)

Fotografía a color 3 Equilibrio químico 3: reacción entre el ioduro y el ferrocianuro. Un mmol de I_3^- añadido a 2 mmol de $Fe(CN)_6^{4-}$. (b) Tres mmol de I^- añadidos a 2 mmol de $Fe(CN)_6^{3-}$ produce el mismo estado de equilibrio (Sección 9B.1, página 236).

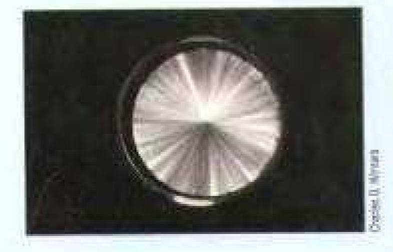
Fotografía a color 5
Cristalización de acetato sódico a partir de una disolución supersaturada (Sección 12A.2). En una placa petri conteniendo la disolución supersaturada del compuesto se deja caer un pequeño cristal. La secuencia de fotos, tomadas aproximadamente cada segundo, muestra el crecimiento del bonito cristal de acetato sódico.













Fotografía a color 4 El efecto de ion común. El tubo de ensayo de la izquierda contiene una disolución saturada de acetato de plata, AgOAc. En el tubo de ensayo se establece el equilibrio siguiente:

$$AgOAc(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(ac) + OAc^{-}(ac)$$

Cuando se añade $AgNO_3$ al tubo de ensayo, el equilibrio se desplaza a la izquierda para formar más AgOAc, como se muestra en el tubo de ensayo de la derecha (Sección 9B.5, página 243).



Fotografía a color 6 El efecto Tyndall. La foto muestra dos cubetas: la de la izquierda sólo contiene agua y la de la derecha contiene una disolución de almidón. El haz de luz de un láser rojo y uno verde es invisible a su paso por el agua. Las partículas coloidales en la disolución de almidón en la cubeta derecha dispersan la luz de los láser, de forma que los haces se vuelven visibles (Sección 12A.2, nota al margen, página 319).



Fotografía a color 7 Cuando se añade dimetilglioxima a una disolución de $Ni^{2+}(ac)$ ligeramente básica, mostrada a la izquierda, se forma un precipitado rojo brillante de $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$, como se puede ver en el vaso de precipitados de la derecha (sección 12C.3, página 334).



Fotografía a color 8 Indicadores ácido-base y sus intervalos de transición de pH (Sección 14A.2).



Fotografía a color 9 Reducción de plata (I) por reacción directa con cobre el «árbol de plata» (Sección 18A.2, página 500).



Fotografía a color 10 Versión moderna de la celda de Daniell (Recuadro 18.2, página 505).



$$2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_3^-$$

Fotografía a color 11 Reacción entre el Hierro (III) y el ioduro. Las especies en cada vaso de precipitados están indicadas por el color de las disoluciones. El Hierro (III) es amarillo pálido, el yoduro es incoloro y el triyoduro es rojo-naranja intenso (véase nota al margen, Sección 18C.6, página 519).







Fotografía a color 12 Dependencia de la reacción entre el permanganato y el oxalato con el tiempo (Sección 20C.1, página 579).



(a)



(b)

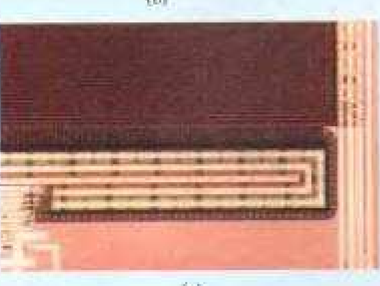
Fotografía a color 13 Celda para medidas polarográficas con electrodo gotero de mercurio. (a) Disposición de la celda con el electrodo de referencia a la izquierda, el electrodo de trabajo capilar en el centro (arriba) y el contraelectrodo a la derecha. El tubo sumergido se emplea para purgar la celda con nitrógeno antes de la medida. (b) Vista ampliada del capilar con una gota de mercurio formándose en la punta (Sección 23B.5, página 694).



(a)



(b)



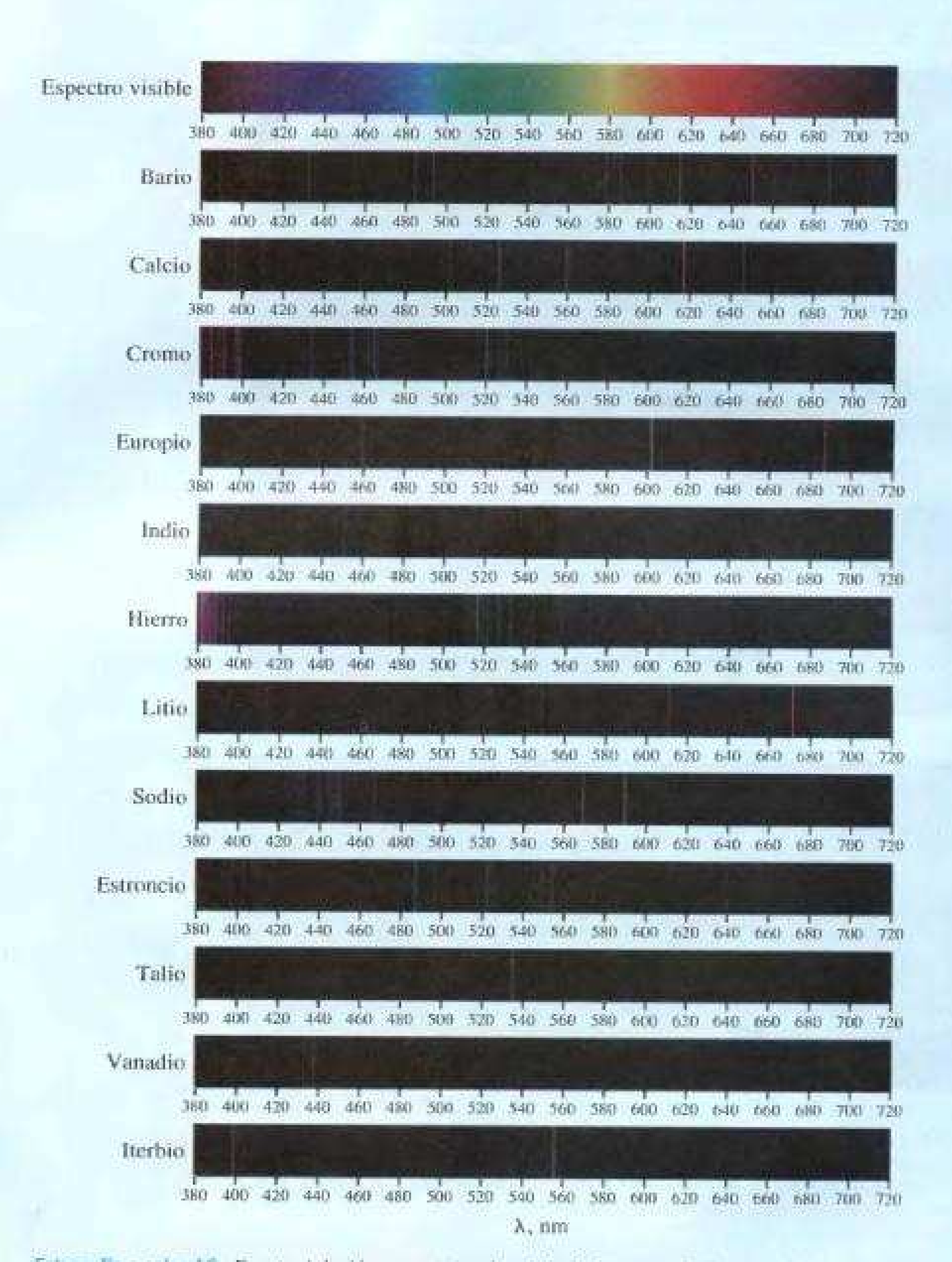
(c)

(d)

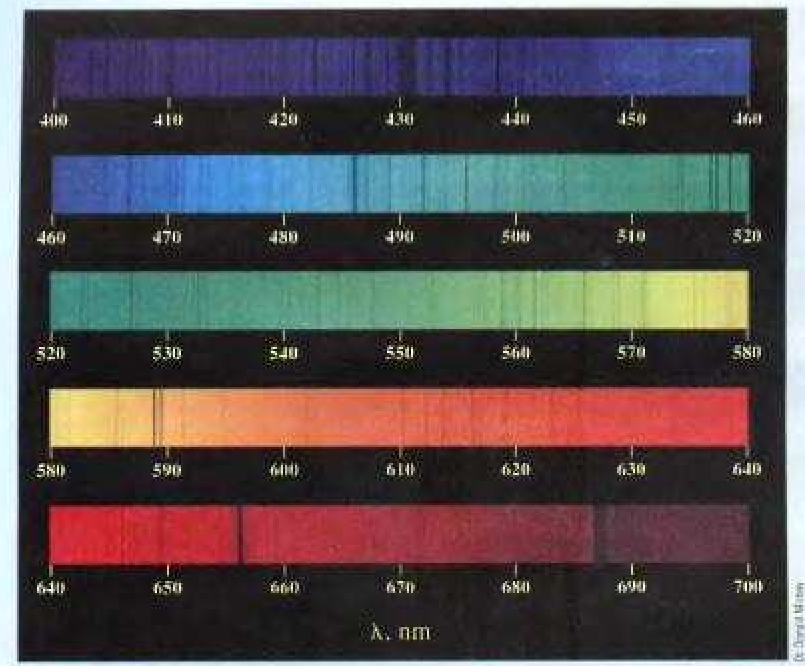
Fotografía a color 14 (a) CCD y espectrofotómetro de fibra óptica descubierto (véase Capítulo 23). El instrumento tiene un rango espectral de 190-980 nm con un ancho de banda de <1.0 nm. Tiene un rango fotométrico de 0.002-3.2 unidades de absorbancia y exactitud de 0.005 unidades de absorbancia. EL dispositivo óptico, el cual está termostatizado a 90 °C contiene una CCD lineal de 3648 elementos con una red holográfica con 300 líneas/nm. Los datos se adquieren y analizan empleando el software LabView® con rutinas proporcionadas por el fabricante o escritas por el usuario para experimentos específicos. Las fuentes de luz de deuterio y de tungsteno proporcionan radiación que es conducida hasta la celda mediante la fibra óptica mostrada en la foto. Los espectros se graban en aproximadamente 1 s, por lo que la unidad se puede emplear como detector tanto para estudios cinéticos como para experimentos espectrofotométricos estándar. (b) Redes CCD lineales típicas para espectrofotómetros. Las dos redes mostradas en vertical a la derecha tienen 2048 pixeles, con dimensiones de 8 μm × 56 μm o de 14 μm × 200 μm. La red del centro está recubierta por un fluoróforo amarillo para incrementar el rango de sensibilidad del transductor. En las regiones del espectro en las que el transductor no es sensible, la luz que incide en el fluoróforo produce luz en el visible que es entonces detectada por la red. (c) Microfotografía de una sección de una CCD bi-dimensional que se emplea para espectroscopia e imágenes. La luz que incide en los millones de pixeles en la parte superior izquierda de la fotografía genera una carga que se transfiere a los canales verticales en la parte inferior de la fotografía y cambia de izquierda a derecha a lo largo de los canales hasta alcanzar la sección de salida del amplificador mostrada en (d). El amplificador proporciona un voltaje proporcional a la carga acumulada en cada pixel , lo que es, por tanto, proporcional a la intensidad de la luz incidente en el pixel.



Fotografía a color 15 Serie de estándares (izquierda) y muestras desconocidas (derecha) para la determinación espectrofotométrica de Fe (II) empleando 1,10-fenantrolina como reactivo (véase Sección 26A.3 y Problema 26.26). El color se debe al complejo $Fe(phen)_3^{2+}$. Se mide la absorbancia de los estándares y se analiza la curva de trabajo por mínimos cuadrados lineales, (véase Sección 8C.2). La ecuación de la recta se emplea entonces para determinar la concentración en las muestras desconocidas a partir de sus medidas de absorbancia.

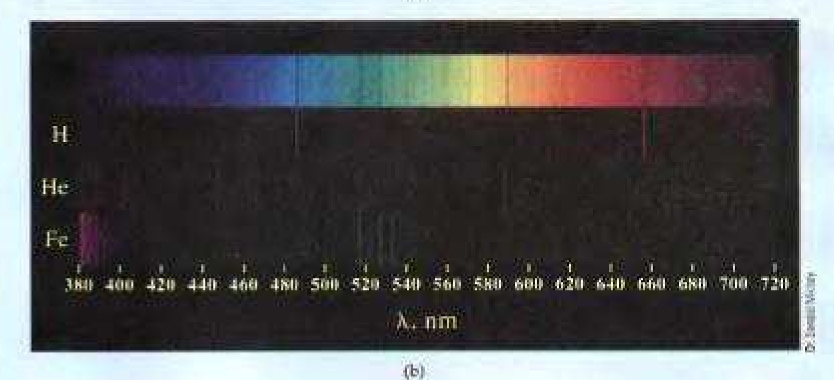


Fotografía a color 16 Espectro de luz blanca y espectros de emisión de elementos seleccionados (véase Capítulo 28).





(a)

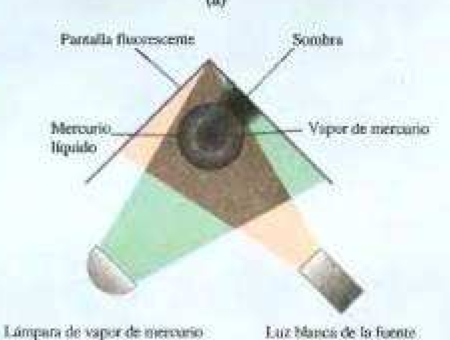


(b)

Fotografía a color 17 El espectro solar. (a) Versión a color expandida del espectro solar que se muestra en blanco y negro en el Recuadro 24.1 (Figura 24F.1). El elevado número de líneas de absorción oscuras son producidas por todos los elementos del sol. Observe si puede marcar algunas líneas prominentes como el famoso doblete del sodio. (b) Versión compacta del espectro solar de (a) comparado con el espectro de emisión del hidrógeno, helio y hierro. Es relativamente fácil marcar las líneas en el espectro de emisión del hidrógeno y el hierro que se corresponden con líneas de absorción en el espectro solar, pero las líneas del helio son bastante oscuras. A pesar de ello, el helio se descubrió cuando se observaron estas líneas en el espectro solar.

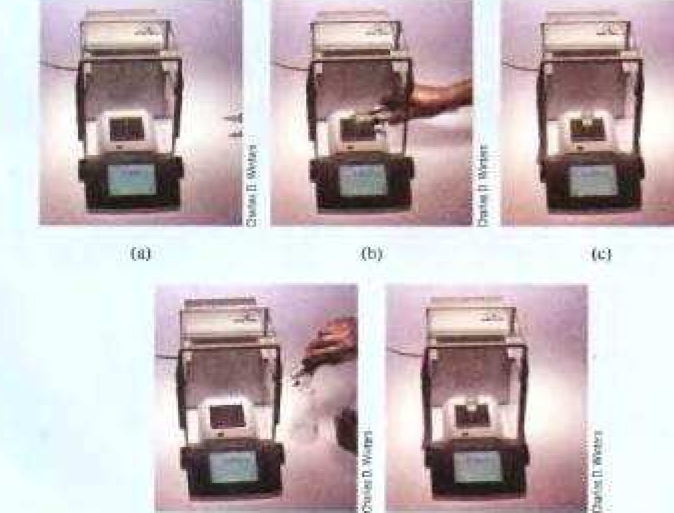


(a)



(b)

Fotografía a color 18 (a) Demostración de la absorción atómica del vapor de mercurio. (b) la luz blanca de la fuente de la derecha atraviesa el vapor de mercurio sobre el matraz, y no aparece ninguna sombra en la pantalla fluorescente de la izquierda. La luz de la lámpara de mercurio de la izquierda que contiene las líneas UV características del elemento es absorbida por el vapor sobre el matraz, que provoca una sombra en la pantalla de la derecha de la pluma del vapor de mercurio (véase Sección 28D).



Fotografía a color 19 Pesada por diferencia de la forma antigua.
(a) Ajustar el cero de la balanza.
(b) colocar la botella de pesada conteniendo el soluto en el platillo de la balanza. (c) Leer la masa (33.2015 g). (d) Transferir la cantidad deseada de soluto a un matraz.
(e) Volver a colocar la botella de pesada en el platillo de la balanza y leer la masa (33.0832 g). Calcular finalmente la masa de soluto transferida al matraz: 33.2015 g − 33.0832 g = 0.1131 g. (Balanza electrónica proporcionada por Mettler-Toledo, Inc.).

Fotografía a color 20 Pesada por diferencia de la forma moderna. Colocar la botella de pesada con el soluto en el platillo de la balanza, y (a) presionar el botón del cero. En la balanza se debe entonces leer 0.0000 g como se ve en (b). (c) Transferir la cantidad deseada de soluto a un matraz. Colocar de nuevo la botella de pesada y leer la disminución de masa directamente como −0.1070 g. (d) Muchas de las balanzas modernas llevan computadoras incorporadas con programas para realizar varias tareas de pesada; por ejemplo, se pueden dispensar varias cantidades de una sustancia consecutivamente y leer automáticamente la pérdida de masa después de cada dispensa. Muchas balanzas tienen también una interfase para computadora de forma que las lecturas se trasladen directamente a los programas en ejecución en la computadora. (Balanza electrónica proporcionada por Mettler-Toledo, Inc).


Charles D. Winters

(a)


Charles D. Winters

(b)

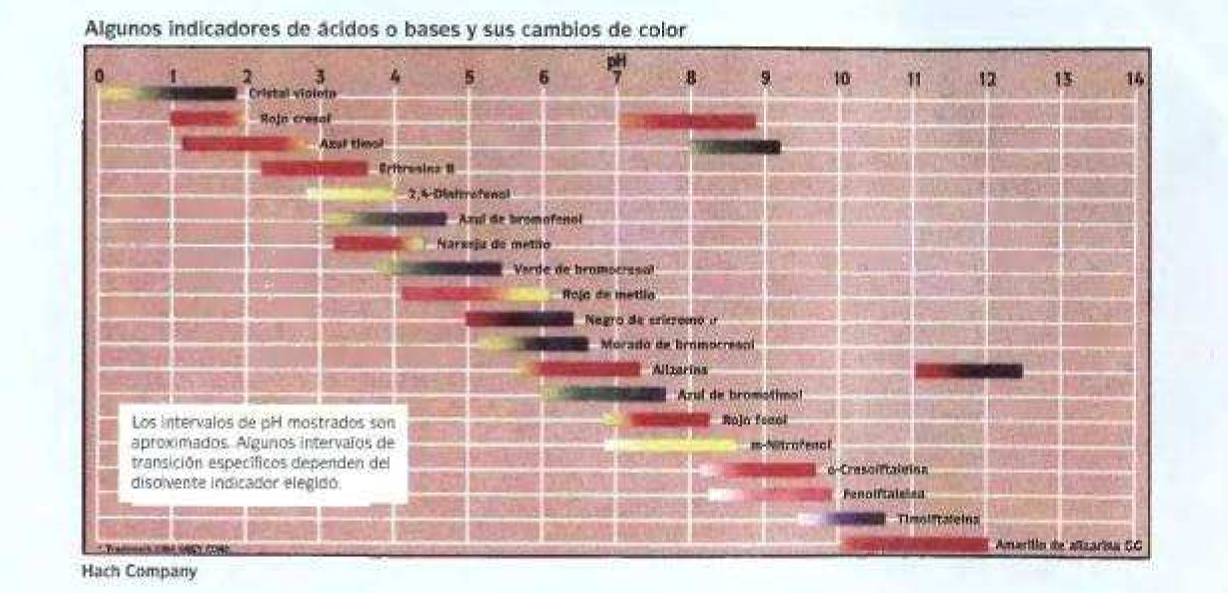

Charles D. Winters

(c)


Charles D. Winters

(d)

Algunos indicadores de ácidos o bases y sus cambios de color



Hach Company

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

Metales
No metales
Metaloides

	IA (1)	IIA (2)	IIIB (3)	IVB (4)	VB (5)	VIB (6)	VIIB (7)	VIIIB (8)	VIIIB (9)	VIIIB (10)	IB (11)	IIB (12)	IIIA (13)	IVA (14)	VA (15)	VIA (16)	VIIA (17)	0 (18)
1	1 H 1.0079																1 H 1.0079	2 He 4.0026
2	3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.0107	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.9984	10 Ne 20.1797
3	11 Na 22.9898	12 Mg 24.3050											13 Al 26.9815	14 Si 28.0855	15 P 30.9738	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc 44.9559	22 Ti 47.867	23 V 50.9415	24 Cr 51.9961	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.845	27 Co 58.9332	28 Ni 58.6934	29 Cu 63.546	30 Zn 65.409	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
5	37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.9059	40 Zr 91.224	41 Nb 92.9064	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.9055	46 Pd 106.42	47 Ag 107.8682	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.760	52 Te 127.60	53 I 126.9045	54 Xe 131.293
6	55 Cs 132.9054	56 Ba 137.327	57 La 138.9055 *	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.217	78 Pt 195.078	79 Au 196.9665	80 Hg 200.59	81 Tl 204.3833	82 Pb 207.2	83 Bi 208.9804	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227) **	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Ds (281)	111 Uuu (272)	112 Uub (285)		114 Uuq (289)				

* Serie lantánidos

58 Ce 140.116	59 Pr 140.9076	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.964	64 Gd 157.25	65 Tb 158.9253	66 Dy 162.50	67 Ho 164.9303	68 Er 167.259	69 Tm 168.9342	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967

** Serie actínidos

90 Th 232.0381	91 Pa 231.0359	92 U 238.0289	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)

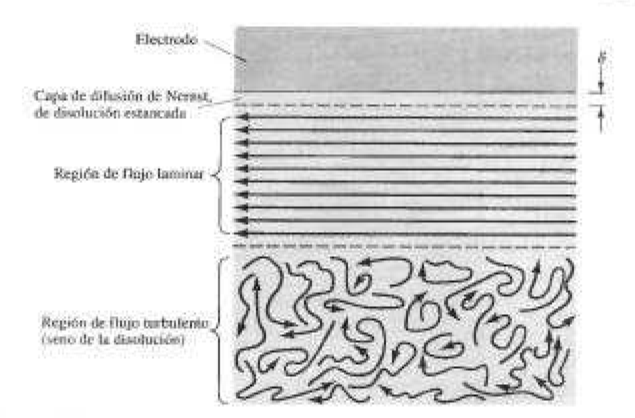


Figura 23.7. Patrones de flujo y regiones de interés cerca del electrodo de trabajo en la voltametría hidrodinámica.

fluctuante e irregular. En una celda electroquímica agitada, se tiene una región de flujo turbulento en la mayor parte de la disolución, distante del electrodo, y una región de flujo laminar cerca del electrodo. Estas regiones se ilustran en la Figura 23.7. En la región de flujo laminar, las capas de líquido se deslizan una sobre otra en una dirección paralela a la superficie del electrodo. Muy cerca del electrodo, a una distancia de δ cm de la superficie, las fuerzas de fricción producen una región donde la velocidad de flujo es esencialmente cero. La capa delgada de disolución en esta región es una capa estancada, denominada **capa de difusión de Nernst**. Es sólo en dicha capa donde las concentraciones del reactivo y producto varían en función de la distancia a la superficie del electrodo y existe un gradiente de concentración. Dicho de otra manera, en las regiones de flujo laminar y turbulento, la convección mantiene la concentración de A en su valor original, y la de P, en un valor muy bajo.

La Figura 23.8a muestra los perfiles de concentración de A a los tres potenciales *X*, *Y* y Z de la Figura 23.5. La disolución se divide en dos regiones. Una constituye el seno de la disolución, donde el transporte de masa tiene lugar por convección mecánica como resultado de la agitación. La concentración de A en esta región es c_A. La segunda región es la capa de difusión de Nernst, inmediatamente adyacente a la superficie del electrodo y con un espesor de δ cm. Es habitual que este espesor varíe de 0.01 a 0.001 cm, dependiendo de la eficacia de la agitación y la viscosidad del líquido. En la capa de difusión, el transporte de masa tiene lugar sólo por difusión, como ocurriría si no se agitase la disolución. Sin embargo, la agitación hace que la difusión se limite a una capa muy fina de líquido y no puede extenderse de manera indefinida a la disolución. Como consecuencia, se generan corrientes controladas por difusión poco después de aplicar el potencial.

La Figura 23.8b muestra los perfiles de concentración de P a los tres potenciales *X*, *Y* y *Z*. En la región de difusión de Nernst, la concentración de P disminuye linealmente con la distancia a la superficie del electrodo y se acerca a cero cuando la distancia es δ.

En las figuras, observe que la concentración de equilibrio de A en la superficie del electrodo se ha reducido con el potencial *X* a casi un 80% de su valor original, mientras que la de P aumenta en una cantidad equivalente (es decir, $c_P^0 = c_A - c_A^0$). Con el potencial *Y*, que es el potencial de onda media, las concentraciones de equilibrio de las dos especies en la superficie son aproximadamente las mismas, iguales a $c_A/2$. Por último, cuando se llega al potencial *Z* y más allá de éste, la concentración de superficie de A se acerca a cero, y la de P, a la concentración original de A, c_A. A potenciales más negativos que *Z*, prácticamente todos los iones A que se acer-

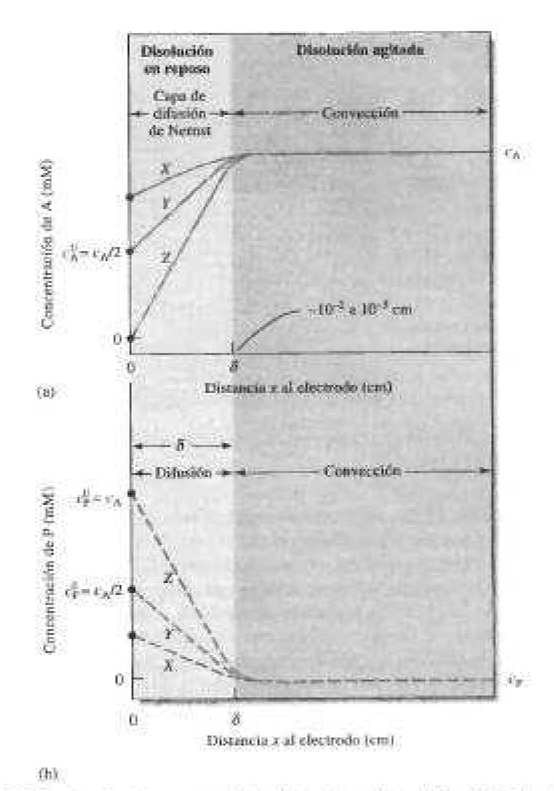


Figura 23.8. Perfiles de concentración en la interfase electrodo/disolución durante la electrólisis A + ne^- → P de una disolución de A agitada. Véanse los potenciales correspondientes a las curvas *X*, *Y* y *Z* en la Figura 23.5.

can a la superficie del electrodo son inmediatamente reducidos a la especie P. Los iones P así formados difunden rápidamente hacia el seno de la disolución, de modo que la concentración de P en la capa superficial permanece constante, a un valor c_A.

Corrientes voltamétricas

La corriente en cualquier punto del experimento voltamétrico descrito en la Figura 23.5 viene determinada por una combinación de (1) la velocidad de transporte de masa de A al borde de la capa de difusión de Nernst por convección, y (2) la velocidad de transporte de A del borde externo de la capa de difusión a la superficie del electrodo. El producto de la electrólisis P difunde en sentido contrario a la superficie y es finalmente retirado por convección, de modo que se requiere una corriente continua para mantener las concentraciones de superficie que exige la ecuación de Nernst. Sin embargo, la convección mantiene el aporte constante de A en el borde externo de la capa de difusión. Así pues, se origina una corriente de estado estable que depende del potencial aplicado.

La corriente en este experimento de voltametría es una medida cuantitativa de la rapidez con la que A es transportado a la superficie del electrodo, velocidad que vie-

ne dada por $\partial c_A/\partial x$, donde x es la distancia en centímetros a la superficie del electrodo. En el caso de un electrodo plano, se puede demostrar que la corriente viene dada por la expresión

$$i = nFAD_A\left(\frac{\partial c_A}{\partial x}\right) \quad [23.2]$$

donde i es la corriente en amperios, n es el número de moles de electrones por mol de analito reducido, F es el faraday, A es el área superficial del electrodo en centímetros cuadrados, D_A es el coeficiente de difusión de A (cm²/s) y c_A es la concentración de A (mol/cm³). Observe que $\partial c_A/\partial x$ es la pendiente de la parte inicial de los perfiles de concentración mostrados en la Figura 23.8a, pendientes que pueden aproximarse a $(c_A - c_A^0)/\delta$. Por tanto, la Ecuación 23.2 se reduce a

$$i = \frac{nFAD_A}{\delta}(c_A - c_A^0) = k_A(c_A - c_A^0) \quad [23.3]$$

donde la constante k_A es igual a $nFAD_A/\delta$.

La Ecuación 23.3 muestra que conforme se reduce c_A^0 como resultado del potencial aplicado creciente, la corriente aumenta hasta que la concentración de superficie es cercana a cero, punto en el que la corriente se vuelve constante e independiente del potencial aplicado. Así pues, cuando $c_A^0 \rightarrow 0$, la corriente se convierte en la corriente límite i_l (véase la Figura 23.5) y

$$i_l = \frac{nFAD_A}{\delta}c_A = k_A c_A \quad [23.4]$$

◄ RETO: Demuestre que las unidades de la Ecuación 23.4 son amperios si las unidades de las cantidades en la ecuación son las siguientes:

Cantidad	Unidades
n	moles de electrones/ moles de analito
F	culombios/ moles de electrones
A	cm²
D_A	cm² s⁻¹
c_A	moles de analito/cm³
δ	cm

Esta deducción se basa en una imagen muy simplificada de la capa de difusión, en la que se considera la interfase de las capas en movimiento y estática como un borde claramente definido, donde se interrumpe el transporte por convección y se inicia el transporte por difusión. Sin embargo, este modelo simplificado aporta una aproximación razonable de la relación entre la corriente y las variables que la afectan[6].

Relaciones de corriente/voltaje para reacciones reversibles

Para desarrollar una ecuación para la curva sigmoidea de la Figura 23.5, es posible sustituir i_l de la Ecuación 23.4 por $k_A c_A$ de la Ecuación 23.3 y reordenar, con lo que se obtiene

$$c_A^0 = \frac{i_l - i}{k_A} \quad [23.5]$$

◄ Aunque el modelo está excesivamente simplificado, da una idea razonablemente precisa de los procesos que ocurren en la interfase electrodo/disolución.

La concentración de P en la superficie también puede expresarse en función de la corriente por medio de una relación similar a la de la Ecuación 23.3. Es decir:

$$i = -\frac{nFAD_P}{\delta}(c_P - c_P^0) \quad [23.6]$$

donde el signo menos resulta de la pendiente negativa del perfil de concentración de P. Advierta que D_P es ahora el coeficiente de difusión de P. Sin embargo, como ya

[6] Véase un tratamiento más riguroso en A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2.ª ed., pp. 137-153. Nueva York: Wiley, 2001.

se mencionó, durante la electrólisis la concentración de P se acerca a cero en la mayor parte de la disolución y, por tanto, cuando $c_P = 0$, se tiene

$$i = -\frac{nFAD_P}{\delta} c_P^0 = k_P c_P^0 \tag{23.7}$$

donde $k_P = -nFAD_P/\delta$. Reordenando esta última ecuación se llega a

$$c_P^0 = \frac{i}{k_P} \tag{23.8}$$

Si en este punto se sustituyen las Ecuaciones 23.5 y 23.8 en la Ecuación 23.1 y se despeja, se obtiene

$$E_{apl} = E_A^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{k_A}{k_P} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{i}{i_l - i} - E_{ref} \tag{23.9}$$

► El potencial de onda media es un identificador para un par redox y guarda una estrecha relación con el potencial de reducción estándar.

El potencial de onda media $E_{1/2}$ se define como el potencial aplicado cuando la corriente i equivale a la mitad de la corriente límite. En la Ecuación 23.9, puede verse que cuando $i = i_l/2$, el tercer término del miembro derecho de la ecuación equivale a cero. En este punto, $E_{apl} = E_{1/2}$ y se tiene

$$E_{1/2} = E_A^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{k_A}{k_P} - E_{ref} \tag{23.10}$$

Ahora bien, si se sustituye esta expresión en la Ecuación 23.9, se obtiene la ecuación para el voltamograma completo que se muestra en la Figura 23.5:

$$E_{apl} = E_{1/2} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{i}{i_l - i} \tag{23.11}$$

Es frecuente que la proporción k_A/k_P de la Ecuación 23.10 sea cercana a la unidad, de modo que para la especie A podría escribirse

$$E_{1/2} \approx E_A^0 - E_{ref} \tag{23.12}$$

Relaciones de corriente/voltaje en reacciones irreversibles

Se dice que un proceso electroquímico como $A + ne^- \rightleftharpoons P$ es *reversible* si obedece la ecuación de Nernst en las condiciones del experimento. En un **sistema totalmente irreversible**, o bien la reacción directa o la inversa son tan lentas que resultan del todo despreciables. En un **sistema parcialmente reversible**, la reacción en una dirección es mucho más lenta que en la otra, sin que sea totalmente despreciable. Un proceso que parece reversible en una escala de tiempo lenta podría mostrar signos de irreversibilidad al aumentar la escala de tiempo del experimento.

Muchos procesos electródicos voltamétricos, en particular los relacionados con sistemas orgánicos, son total o parcialmente irreversibles, lo cual produce ondas deformadas, estiradas y menos definidas. La descripción cuantitativa de estas ondas requiere un término adicional (la energía de activación de la reacción) en la Ecuación 23.11 que considere la cinética del proceso del electrodo. Aunque los potenciales de onda media de reacciones irreversibles generalmente tienen cierta dependencia de la concentración, es habitual que las corrientes de difusión sigan estando relacionadas linealmente con la concentración, por lo que muchos procesos irreversibles pueden adaptarse al análisis cuantitativo.

Voltamogramas de mezclas

Por lo general, las especies electroactivas de una mezcla se comportan con independencia una de otra en un electrodo voltamétrico, de modo que un voltamograma de una mezcla es simplemente la suma de las ondas de sus componentes. La Figura 23.9 muestra los voltamogramas de un par de mezclas de dos componentes. Los potenciales de onda media de los dos reactivos difieren en aproximadamente 0.1 V en la curva *A*

y en aproximadamente 0.2 V en la curva *B*. Observe que un solo voltamograma permitiría la determinación cuantitativa de dos o más especies, siempre y cuando exista una diferencia suficiente entre los potenciales de onda media para posibilitar la evaluación de las corrientes de difusión de cada especie. En general, se requieren unas cuantas décimas de voltio de diferencia para resolver especies distintas.

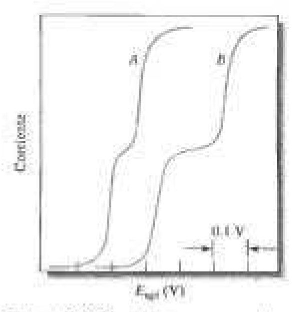


Figura 23.9. Voltamogramas de mezclas de dos componentes. Los potenciales de onda media difieren en 0.1 y 0.2 V en las curvas *A* y *B*, respectivamente.

Voltamogramas anódicos y mixtos anódico/catódico

En voltametría, se pueden tener ondas tanto anódicas como catódicas. Un ejemplo de las primeras se ilustra en la curva *A* de la Figura 23.10, donde la reacción del electrodo comprende la oxidación de hierro(II) a hierro(III) en presencia de iones citrato. Advierta que, por convenio, la corriente anódica recibe valor negativo. Se obtiene una corriente límite de aproximadamente +0.1 V, que se debe a la semirreacción

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$$

La corriente anódica disminuye conforme el potencial se hace más negativo, y al llegar a aproximadamente +0.02 V, la corriente es cero porque ha terminado la oxidación del hierro(II).

La curva *C* es el voltamograma de una disolución de hierro(III) en el mismo medio. En este caso, la onda catódica se debe a la reducción del hierro(III) al estado divalente. El potencial de onda media es idéntico al de una onda anódica, lo cual indica que la oxidación y reducción de las dos especies de hierro son totalmente reversibles en el electrodo de trabajo.

La curva *B* es el voltamograma de una mezcla de hierro(II) y hierro(III). La porción de la curva que está bajo la línea de corriente 0 corresponde a la oxidación del hierro(II), reacción que cesa con un potencial aplicado que es igual al potencial de onda media. La porción superior de la curva se debe a la reducción del hierro(III).

Ondas de oxígeno

El oxígeno disuelto se reduce fácilmente en diversos electrodos. Como se muestra en la Figura 23.11 una disolución acuosa saturada con aire muestra dos ondas de oxígeno distintas. La primera se debe de la reducción del oxígeno a peróxido:

$$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$$

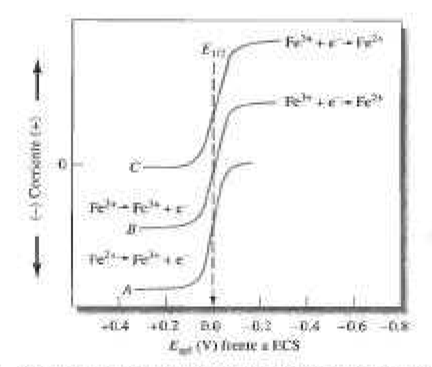


Figura 23.10. Comportamiento voltamétrico del hierro(II) y hierro(III) en un medio de citrato. Curva *A*: onda anódica de una disolución en la que $c_{Fe^{2+}} = 1 \times 10^{-4}$. Curva *B*: onda anódica/catódica de una disolución en la que $c_{Fe^{2+}} = c_{Fe^{3+}} = 0.5 \times 10^{-4}$ M. Curva *C*: onda catódica de una disolución en la que $c_{Fe^{3+}} = 1 \times 10^{-4}$ M.

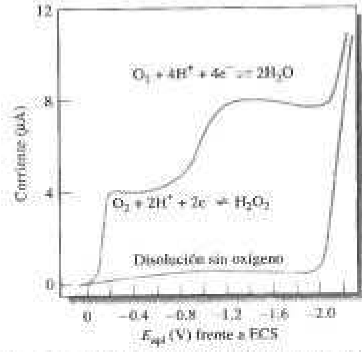


Figura 23.11. Voltamogramas de la reducción de oxígeno en una disolución 0.1 M KCl saturada con aire. La curva inferior corresponde a la misma disolución, de la cual se retira el oxígeno burbujeando nitrógeno en la disolución.

La segunda corresponde a la reducción adicional del peróxido de hidrógeno:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

Como cabría esperar, las dos ondas tienen la misma altura. La Figura 23.11 muestra la suma de los dos procesos cerca de la segunda onda.

Las medidas voltamétricas son un método apropiado y muy usado para determinar el oxígeno disuelto en disoluciones. Sin embargo, es frecuente que el oxígeno interfiera en la determinación de otras especies. Así pues, la extracción del oxígeno es un primer paso habitual en muchos procedimientos voltamétricos. Por lo general, la disolución se desoxigena burbujeando durante varios minutos un gas inerte de alta pureza (**sparging**). Durante el análisis, se suele hacer pasar una corriente del mismo gas, en muchos casos nitrógeno, sobre la superficie para evitar que el oxígeno entre de nuevo a la disolución.

El sparging es el proceso por el que gases disueltos se extraen de una disolución burbujeando un gas inerte, como el nitrógeno, argón o helio, por la disolución.

Aplicaciones de la voltametría hidrodinámica

Hoy en día, los usos más importantes de la voltametría hidrodinámica comprenden: (1) detección y determinación de especies químicas a la salida de columnas cromatográficas o aparatos de flujo continuo; (2) determinaciones de rutina del oxígeno y ciertas especies de interés bioquímico, como glucosa, lactosa o sacarosa; (3) detección del punto final en valoraciones culombimétricas y volumétricas, y (4) estudios fundamentales de procesos electroquímicos.

Detectores voltamétricos La voltametría hidrodinámica se utiliza cada vez más para la detección y determinación de compuestos o iones oxidables o reducibles en flujos de corriente. Los compuestos separados por cromatografía líquida (Capítulo 32) o en análisis por inyección en flujo son ejemplos característicos[7]. En estas aplicaciones, se recurre a una celda de capa fina, como la mostrada en la Figura 23.12. En este tipo de celda, el electrodo de trabajo suele estar incluido en la pared de un bloque aislante, que se separa del contra-electrodo mediante un fino espaciador. El volumen de la celda suele ser de 0.1-1 μL. El potencial, correspondiente a la región de corriente límite del analito, se aplica entre el metal o el electrodo de trabajo de carbono vitrificado y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata, que se

[7] Véase una descripción reciente de detectores electroquímicos disponibles comercialmente para cromatografía líquida en B. E. Erickson, *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 353A.

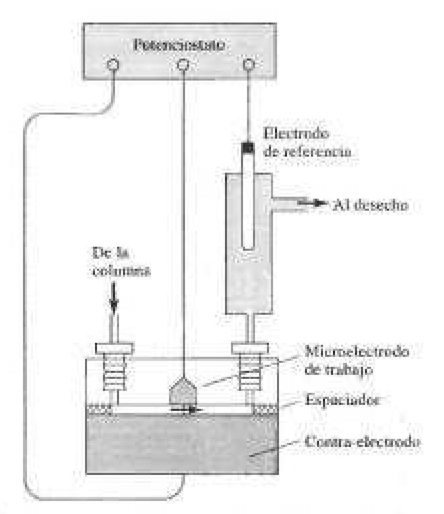


Figura 23.12. Sistema voltamétrico para la detección de especies electroactivas a su salida de una columna. El volumen de la celda es de 1 μL.

coloca en un punto de la corriente pasado el detector. En este tipo de aplicaciones, se han obtenido límites de detección para el analito de 10^{-9} a 10^{-10} M.

Sensores amperométricos Se han comercializado diversos sistemas voltamétricos para la determinación de ciertas especies de interés en industria e investigación. Por lo general, estos sistemas se basan en la medida de la corriente límite a un potencial aplicado constante y se relaciona la corriente medida con la concentración. Esta técnica se denomina habitualmente **amperometría**. Aunque a veces se llama electrodos a los dispositivos amperométricos, en realidad son celdas voltamétricas completas y es mejor considerarlos como sensores. En esta sección se describen dos de estos dispositivos.

La determinación del oxígeno disuelto en diversos medios acuosos, como el agua salada, sangre, aguas negras, efluentes de plantas químicas y suelo, es de enorme importancia. Uno de los dispositivos más usados y apropiados para estas medidas es el **sensor de oxígeno de Clark**, que patentó L. C. Clark Jr. en 1956[8] y que se muestra esquemáticamente en la Figura 23.13. La celda consiste en un electrodo de trabajo catódico de disco de platino, incorporado en un aislante cilíndrico colocado en el centro. Un ánodo de plata anular rodea al extremo inferior del aislante. Los electrodos y el aislante tubular se montan dentro de un segundo cilindro, que contiene una disolución tampón de cloruro de potasio. En el fondo del tubo hay una membrana fina desechable de Teflón o polietileno, permeable al oxígeno, fijada mediante un anillo en O. El grosor de la disolución del electrolito entre el cátodo y la membrana es de aproximadamente 10 μm.

◀ El sensor de oxígeno de Clark se usa mucho en los laboratorios clínicos para determinar el oxígeno disuelto en sangre y otros fluidos corporales.

Cuando el sensor de oxígeno se sumerge en una disolución en flujo o agitada del analito, el oxígeno difunde por la membrana hacia la capa fina de electrolito inmediatamente adyacente al cátodo de disco, desde donde difunde al electrodo y se reduce inmediatamente a agua. En el proceso participan dos procesos de difusión, uno a través de la membrana y otro en la disolución, entre la membrana y la super-

[8] Véase un análisis detallado del sensor de oxígeno de Clark en M. L. Hitchman, *Measurement of Dissolved Oxygen*, Capítulos 3-5. Nueva York: Wiley, 1978.

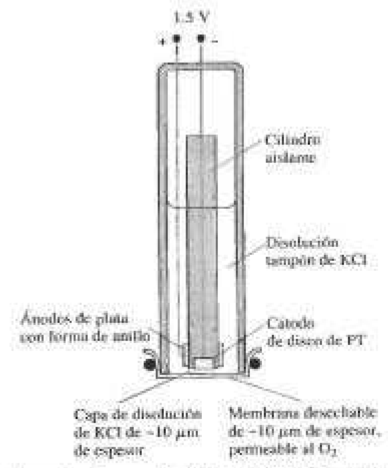


Figura 23.13. Sensor de oxígeno voltamétrico de Clark. Reacción catódica: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$. Reacción anódica: $Ag(s) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s) + e^-$.

ficie del electrodo. El grosor de la membrana y de la capa de electrolito debe ser inferior o igual a 20 μm para que se alcance un estado estable en un tiempo razonable, de 10-20 s. En esas condiciones, es la velocidad de equilibrio de la transferencia de oxígeno a través de la membrana la que determina la corriente de estado estable que se alcanza. Esta velocidad es directamente proporcional a la concentración de oxígeno disuelto en la disolución.

▶ Los sensores enzimáticos se pueden basar en la detección de peróxido de hidrógeno, oxígeno o H^+, dependiendo del analito y la enzima. Se usan sensores voltamétricos para H_2O_2 y O_2, así como un electrodo de pH potenciométrico para H^+.

Existen diversos sistemas de sensores amperométricos basados en enzimas que están disponibles comercialmente. Un ejemplo es un sensor de glucosa muy usado en laboratorios clínicos. Su construcción es similar a la del electrodo de oxígeno de la Figura 23.13. En este caso, la membrana es más compleja y consta de tres capas. La externa es una película de policarbonato permeable a la glucosa e impermeable a las proteínas y otros componentes de la sangre. La capa intermedia es una enzima inmovilizada; en este caso, la glucosa oxidasa. La capa interna es una membrana de acetato de celulosa, permeable a moléculas pequeñas, como el peróxido de hidrógeno. Cuando este dispositivo se sumerge en una disolución que contiene glucosa, el azúcar difunde a través de la membrana externa hacia la enzima inmovilizada, donde ocurre la reacción catalítica siguiente:

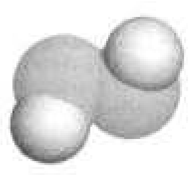
$$\text{glucosa} + O_2 \xrightarrow{\text{glucosa oxidasa}} \text{ácido glucónico} + H_2O_2$$

El peróxido de hidrógeno difunde entonces a través de la capa interna de la membrana hacia la superficie del electrodo, donde se oxida para dar oxígeno. En otras palabras:

$$H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow O_2 + H_2O + 2e^-$$

La corriente resultante es directamente proporcional a la concentración de glucosa en la disolución del analito.

Están disponibles otros sensores basados en la medida amperométrica del peróxido de hidrógeno obtenido por reacciones enzimáticas. Los analitos incluyen la sacarosa, lactosa, etanol y L-lactato. Por supuesto, se requiere una enzima distinta para cada especie. En algunos casos, los electrodos enzimáticos pueden basarse en la medida del oxígeno o del pH.



Modelo molecular del peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno es un agente muy oxidante, que desempeña una función muy importante en procesos biológicos y ambientales. Se produce en reacciones enzimáticas que implican la oxidación de moléculas de azúcares. Los radicales peróxido pueden ser dañinos para las células y tejidos corporales (véase el Recuadro 20.2). Esos radicales están presentes en el «smog» y pueden atacar moléculas de fuel no consumidas en el ambiente.

Valoraciones amperométricas La voltametría hidrodinámica puede usarse para estimar el punto de equivalencia de valoraciones, siempre y cuando al menos uno de los participantes o productos de la reacción se oxide o reduzca en un electrodo. En la región de la corriente límite, se mide la corriente en algún potencial fijo en función del volumen de reactivo (o del tiempo, si el reactivo se genera con un proceso culombimétrico de corriente constante). Las gráficas de datos a ambos lados del punto de equivalencia son rectas con distinta pendiente. Por lo general, el punto final se determina extrapolando la intersección de estas rectas.

Las curvas de valoraciones amperométricas tienen habitualmente alguna de las formas que se muestran en la Figura 23.14. La curva de la parte a representa una valoración en la que es el analito el que reacciona en el electrodo, y no el valorante. La Figura 23.14b es una curva característica de una valoración donde es el reactivo el que reacciona en el electrodo, en lugar del analito. La Figura 23.14c muestra una valoración en la que tanto el analito como el valorante reaccionan en el electrodo de trabajo.







Figura 23.14. Curvas de valoración amperométricas típicas: (a) se reduce el analito, no el reactivo; (b) se reduce el reactivo, no el analito, y (c) se reducen tanto el reactivo como el analito.

Existen dos tipos de sistemas de electrodos amperométricos. En uno, se utiliza un electrodo de trabajo polarizable, conectado a otro de referencia, mientras que en el otro se recurre a un par de electrodos de estado sólido idénticos, que se sumergen en una disolución agitada. En el primero de ellos, el electrodo suele ser un disco de platino giratorio conectado a un motor agitador, como el que se muestra en la Figura 23.15. También se utiliza un electrodo de alambre de platino, que se prepara sellando un alambre de platino a un lado de un tubo de vidrio. También, en ocasiones se recurre al electrodo gotero de mercurio para las valoraciones amperométricas.

Salvo por una notable excepción, las valoraciones amperométricas con un electrodo indicador se han limitado a los casos en los que el producto es un precipitado o un complejo estable. Los reactivos precipitantes incluyen el nitrato de plata para iones haluro, el nitrato de plomo(II) para iones sulfato, y diversos reactivos orgánicos, como la 8-hidroxiquinolina, dimetilglioxima y cupferrón, para diversos iones metálicos reducibles en electrodos voltamétricos. También se han determinado varios iones metálicos por valoración con disoluciones patrón de EDTA. La excepción mencionada incluye la valoración de algunos compuestos orgánicos, como ciertos fenoles, aminas aromáticas y olefinas; de hidracina; y de arsénico(III) y antimonio(III) con bromo. Este último se suele generar culombimétricamente. También se puede obtener bromo adicionando una disolución patrón de bromato de potasio a una disolución ácida del analito que contenga un exceso de bromuro de potasio, mediante la siguiente reacción:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

Este tipo de valoración puede también llevarse a cabo con un electrodo de platino giratorio o con un par de electrodos de platino. Antes del punto de equivalencia no se observa corriente. Después de éste, tiene lugar un incremento rápido de la corriente como consecuencia la reducción electroquímica del exceso de bromo.

El uso de un par de electrodos metálicos idénticos para establecer el punto de equivalencia en valoraciones amperométricas tiene como ventajas la sencillez del equipo y la no necesidad de preparar y mantener un electrodo de referencia. Este tipo de sistema se ha usado en un equipo diseñado para la determinación automática y rutinaria de una sola especie, usualmente con un reactivo de generación culombimétrica. Un ejemplo de este tipo es el instrumento para la determinación automática de cloruro en muestras de suero, sudor, extractos de tejidos, plaguicidas y productos alimenticios. En este caso, el reactivo consiste en iones plata generados culombimétricamente con un ánodo de plata. El sistema indicador consta de una pareja de electrodos de plata idénticos, que se mantienen a un potencial de aproximadamente 0.1 V. En la valoración de iones cloruro, antes del punto de equivalencia no hay prácticamente corriente, ya que la disolución no contiene ninguna espe-



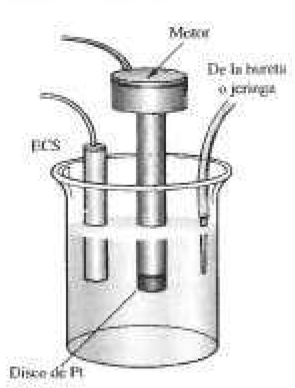


Figura 23.15. Disposición habitual de una celda para valoraciones amperométricas con un electrodo de disco de platino giratorio.

cie que se reduzca fácilmente. Por lo tanto, no hay transferencia de electrones en el cátodo y el electrodo se polariza por completo. observe que el ánodo no se polariza, ya que la reacción

$$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$$

ocurre en presencia de un reactivo o despolarizador catódico apropiado.

Después del punto de equivalencia, el cátodo se despolariza por la presencia de una cantidad significativa de iones plata, que pueden reaccionar para dar plata. En otras palabras:

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$$

Como resultado de esta semirreacción y de la oxidación correspondiente de la plata en el ánodo se genera una corriente. La magnitud de esta corriente es, como en otros métodos amperométricos, directamente proporcional a la concentración del exceso de reactivo. Así pues, la curva de valoración es similar a la que se muestra en la Figura 23.14b. En el valorador automático que acabamos de mencionar, la señal de corriente amperométrica hace que se interrumpa la corriente del generador culombimétrico, y la concentración de cloruro se calcula entonces a partir de la magnitud de la corriente y del tiempo de generación. Se dice que el instrumento tiene intervalo de 1 a 999.9 mM, precisión de 0.1% relativa y exactitud de 0.5% relativa. El tiempo de valoración típico es de 20 s.

El método de detección del punto final más usado en la valoración de Karl Fischer de determinación de agua (véase la Sección 20C.5) es el método amperométrico con electrodos polarizados duales. Diversos fabricantes producen instrumentos totalmente automatizados para esas valoraciones. Un método estrechamente relacionado de detección de punto final en valoraciones de Karl Fischer mide la diferencia de potencial entre dos electrodos idénticos, por los cuales pasa una corriente constante y pequeña.

Resumen de hoja de cálculo Las valoraciones amperométricas son el tema del último ejercicio en el Capítulo 11 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*. Se usa como ejemplo una valoración amperométrica para determinar el oro en una muestra de mineral. Se extrapolan curvas de valoración, consistentes en dos segmentos lineales, para obtener el punto final.

23B.5. Polarografía

► Las corrientes polarográficas están controladas sólo por difusión, no por convección.

La polarografía de barrido lineal fue el primer tipo de voltametría desarrollado y utilizado. Difiere de la voltametría hidrodinámica en dos aspectos; en primer lugar, no hay ni convección ni migración, y, en segundo lugar, se usa un electrodo gotero de mercurio (EGM) como electrodo de trabajo, como el ilustrado en la Figura 23.3c. Dada la ausencia de convección, *únicamente la difusión controla* las corrientes límite polarográficas. Sin embargo, en comparación con la voltametría hidrodinámica, las corrientes límite polarográficas son menores en uno o más órdenes de magnitud, como consecuencia de la falta de convección[8].

[8] Entre las referencias acerca de la polarografía, están A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2.ª ed., Capítulo 7. Nueva York: Wiley, 2001; R. C. Kapoor y B. S. Aggarwal, *Principles of Polarography*. Nueva York: Wiley, 1991; T. Riley y A. Watson, *Polarography and Other Voltammetric Methods*. Nueva York: Wiley, 1987; A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. Nueva York: Dekker, 1980; e I. M. Kolthoff y J. J. Lingane, *Polarography*, 2.ª ed. Nueva York: Wiley, 1952.

Corrientes polarográficas

La corriente en una celda que contiene un electrodo gotero de mercurio experimenta fluctuaciones periódicas, que corresponden a la frecuencia de liberación de las gotas. Cuando una gota sale del capilar, la corriente disminuye hacia cero, como se muestra en la Figura 23.16. Después, al aumentar el área de superficie de una nueva gota, se incrementa la corriente. La corriente de difusión usualmente se toma en el máximo de las fluctuaciones de corriente. En la bibliografía antigua, se medía la *corriente media*, ya que los instrumentos respondían con lentitud y atenuaban las oscilaciones. Como se muestra en la curva *A* de la Figura 23.16, algunos polarógrafos modernos cuentan con un filtro electrónico, que permite determinar las corrientes máxima o media, siempre y cuando la velocidad de goteo *t* sea reproducible. Advierta el efecto del goteo irregular, probablemente debido a la vibración del aparato, en la parte superior de la curva *A*.

Polarogramas

La Figura 23.16 muestra dos polarogramas: para una disolución que es 1.0 M en ácido clorhídrico y 5.0×10^{-4} M en iones cadmio (curva *A*) y para una disolución de 1.0 M del mismo ácido (curva *B*). La onda polarográfica en la curva A surge de

$$Cd^{2+} + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Cd(Hg)$$

donde Cd(Hg) indica el cadmio elemental disuelto en mercurio formando una amalgama. El incremento repentino de la corriente hasta −1 V aproximadamente en ambos polarogramas se debe a la reducción de los iones hidrógeno para dar hidrógeno. Un examen del polarograma del electrolito soporte revela que, incluso en ausencia de iones cadmio, hay una pequeña corriente en la celda que se denomina **corriente residual**.

La corriente residual en polarografía es la pequeña corriente que se observa en ausencia de la especie electroactiva.

Al igual que en voltametría hidrodinámica, se observan corrientes límite cuando la magnitud de la corriente está restringida por la velocidad con la que el analito entra en contacto con la superficie del electrodo. Sin embargo, en polarografía el único mecanismo de transporte de masa es la difusión. Por ello, las corrientes límite polarográfi-

La corriente de difusión es la corriente límite que se observa en polarografía cuando la corriente está limitada únicamente por la velocidad de difusión de la superficie del electrodo gotero de mercurio.

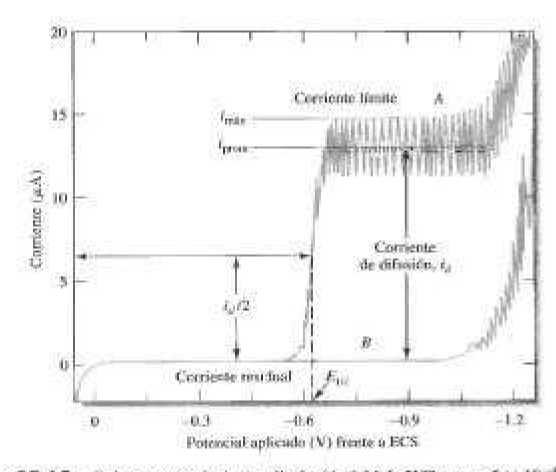


Figura 23.16. Polarogramas de *A*, una disolución 1 M de HCl que es 5×10^{-4} M en Cd^{2+}, y *B*, una disolución 1 M de HCl. (Tomado de D. T. Sawyer, A. Sobkowiak y J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, 2.ª ed., p. 59. Nueva York: Wiley, 1995. Este material se usa con autorización de John Wiley & Sons, Inc.)

▶ La corriente de difusión en polarografía es proporcional a la concentración del analito.

cas suelen llamarse **corrientes de difusión** y se simbolizan con i_d. Como se ilustra en la Figura 23.16, la corriente de difusión es la diferencia entre la corriente límite máxima (o media) y la corriente residual. Además, es directamente proporcional a la concentración del analito en el seno de la disolución, como se muestra a continuación.

Corriente de difusión en el electrodo gotero de mercurio

Para deducir una ecuación para las corrientes de difusión polarográficas, se ha de tener en cuenta la velocidad de crecimiento del electrodo esférico, que se relaciona con el tiempo de goteo (en s) t, la velocidad del flujo del mercurio por el capilar m (en mg/s), y el coeficiente de difusión del analito D (en cm^2/s). Estas variables se incluyen en la ecuación de Ilkovic:

▶ En polarografía, es habitual que las corrientes se registren en microamperios. La constante 708 de la Ecuación 23.13 incluye unidades tales que la concentración c se expresa en milimoles por litro cuando (i_d) se expresa en mA, D en cm^2/s, m en mg/s y t en segundos.

$$(i_d)_{máx} = 708\, nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c \qquad (23.13)^{10}$$

donde $(i_d)_{máx}$ es la corriente de difusión máxima (en μA), y c, la concentración del analito (en mM).

Corrientes residuales

La Figura 23.17 muestra una curva de corriente residual (obtenida a alta sensibilidad) para una disolución 0.1 M de HCl. Esa corriente tiene dos fuentes. La primera es la reducción de trazas de impurezas que son casi inevitables en la disolución blanco. También contribuyen pequeñas cantidades de oxígeno disuelto, iones de metales pesados del agua destilada e impurezas de la sal empleada como electrolito soporte.

La segunda fuente es la llamada **corriente de carga** o **de condensador**, resultante del flujo de electrones que cargan a las gotas de mercurio respecto de la disolución; esta corriente puede ser negativa o positiva. A potenciales más negativos que −0.4 V aproximadamente, un exceso de electrones de la fuente de corriente continua proporciona carga negativa a la superficie de cada gota. Estos electrones en exceso acompañan a la gota cuando cae y, como cada nueva gota adquiere carga al formarse, resulta una corriente pequeña pero continua. Si los potenciales aplicados son menos negativos que −0.4 V, el mercurio tiende a ser positivo respecto de la disolución. Así, al formarse cada gota, los electrones son repelidos de la superficie hacia el interior del mercurio y se produce una corriente negativa. La superficie del mercurio no tiene carga a −0.4 V y la corriente de carga es

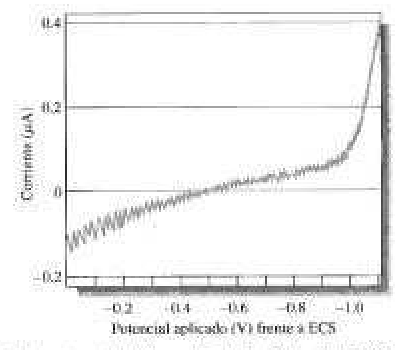


Figura 23.17. Corriente residual de una disolución 0.1 o M de HCl.

[10] Si se mide la corriente de difusión media, no la máxima, la constante 708 de la ecuación de Ilkovic se transforma en 607, ya que $(i_d)_{prom} = 6/7(i_d)_{máx}$.

igual a 0. Este potencial se denomina **potencial de carga cero**. La corriente de carga es un tipo de **corriente no faradaica**, en el sentido de que la carga es transportada por la interfase electrodo-disolución sin que tenga lugar ningún proceso de oxidación/reducción.

En última instancia, la exactitud y sensibilidad del método polarográfico dependen de la magnitud de la corriente residual no faradaica y de la exactitud con la que se pueda determinar la corrección de este efecto.

Una **corriente faradaica** en una celda electroquímica es la corriente que resulta de un proceso de oxidación/reducción. Una **corriente no faradaica** es una corriente de carga debida a que la gota de mercurio se expande y debe cargarse al potencial del electrodo. La carga de la doble capa es similar a la de un condensador.

Comparación de corrientes del electrodo gotero de mercurio y el electrodo plano estacionario

Cuando se utilizan electrodos planos en disoluciones no agitadas, no se obtienen corrientes constantes en periodos razonables de tiempo, ya que los gradientes de concentración de la superficie del electrodo cambian continuamente con el tiempo. En cambio, el EGM origina corrientes reproducibles y constantes casi de manera instantánea después del ajuste del voltaje a aplicar. Este comportamiento es una ventaja del EGM que explica su uso generalizado en los primeros años de la voltametría.

El rápido logro de corrientes constantes se debe a la naturaleza muy reproducible del proceso de formación de gotas, pero también al hecho de que la disolución en el área del electrodo se homogeneiza cada vez que cae una gota del capilar. Así pues, se desarrolla un gradiente de concentración sólo durante la breve vida de la gota. Como se señaló anteriormente, durante la vida de la gota ocurren cambios de corriente por incremento del área de superficie. También ocurren cambios del gradiente de concentración dc/dx en ese periodo, si bien son muy reproducibles y permitan obtener corrientes que también lo son.

Efecto de la formación de complejos en las ondas polarográficos

Anteriormente ya se estudió (véase la Sección 18C.6) que la presencia de especies que forman complejos con un ion metálico ejerce un efecto considerable sobre el potencial de oxidación o reducción de dicho ion. Así pues, no debe sorprender que se observen efectos similares con los potenciales de onda media polarográficos. Los datos de la Tabla 23.1 muestran claramente que el potencial de onda media para la reducción de un complejo metálico es generalmente más negativo que para la reducción del ion metálico sencillo correspondiente. De hecho, esta desviación negativa del potencial permite determinar la composición del ion complejo y su constante de formación, *siempre que la reacción del electrodo sea reversible*. Así, para las reacciones

$$M^{n+} + ne^- + Hg \rightleftharpoons M(Hg)$$

y

$$M^{n+} + xA^- \rightleftharpoons MA_x^{(n-x)+}$$

TABLA 23.1

Efecto de los agentes complejantes en los potenciales de onda media polarográficos ($E_{1/2}$ [V])

Ion	Medio no complejante	1 M KCN	1 M KCl	1 M NH_3, 1 M NH_4Cl
Cd^{2+}	−0.59	−1.18	−0.64	−0.81
Zn^{2+}	−1.00	NR*	−1.00	−1.35
Pb^{2+}	−0.40	−0.72	−0.44	−0.67
Ni^{2+}	−1.01	−1.36	−1.20	−1.10
Co^{2+}	—	−1.45	−1.20	−1.29
Cu^{2+}	+0.02	NR*	+0.04 y −0.22†	−0.24 y −0.51†

* No hay reducción antes de la transformación del electrolito soporte.

† La reducción ocurre en dos etapas con potenciales de electrodos distintos.

Lingane[11] dedujo la relación siguiente entre la concentración molar del ligando c_L y la desviación del potencial de onda media que resulta de su presencia:

$$(E_{1/2})_c - E_{1/2} = -\frac{0.0592}{n}\log K_f - \frac{0.0592x}{n}\log c_L \qquad (23.14)$$

donde $(E_{1/2})_c$ y $E_{1/2}$ son los potenciales de onda media de los cationes en el complejo y libres, respectivamente; K_f es la constante de formación del complejo, y x es el número de moles de ligando que se combina con cada mol del ion metálico.

La Ecuación 23.14 posibilita evaluar la fórmula del complejo. Así pues, una gráfica del potencial de onda media frente a log c_L para varias concentraciones del ligando genera una recta con pendiente $0.0592x/n$. Si se conoce n, es fácil calcular la proporción de combinación del ligando sobre el ion metálico x. Luego puede recurrirse a la Ecuación 23.14 para calcular K_f.

Efecto del pH en los polarogramas

Muchos procesos de electrodo orgánicos y algunos inorgánicos implican la participación de iones hidrógeno. Es posible representar la reacción típica como

$$R + nH^+ + ne^- \rightleftharpoons RH_n$$

donde R y RH_n son las formas oxidada y reducida, en ese orden, de la especie reactiva. Los potenciales de onda media para compuestos de este tipo son, por tanto, muy dependientes del pH. Por otra parte, modificar el pH podría originar un producto de reacción distinto.

Frecuentemente, y a menos que se tampone bien la disolución, un proceso de electrodo que consume o produce iones hidrógeno modifica el pH de la disolución *en la superficie del electrodo* de manera considerable. Estos cambios afectan al potencial de reducción de la reacción y causan la deformación e indefinición de las ondas obtenidas. Además, cuando el proceso del electrodo se altera por efecto del pH, se pierde la linealidad en la relación corriente de difusión/concentración. Así pues, el tamponamiento adecuado de las disoluciones resulta esencial para generar potenciales de onda media y corrientes de difusión reproducibles en polarografía orgánica.

Ventajas y desventajas del electrodo gotero de mercurio

► El EGM tiene un alto sobrevoltaje de reducción de H^+ y una superficie metálica renovable con cada gota. Al usarlo se obtienen corrientes reproducibles con suma rapidez.

En el pasado, el electrodo gotero de mercurio era el más usado en voltametría, a causa de varias características singulares. La primera es el sobrevoltaje inusualmente alto que acompaña a la reducción de los iones hidrógeno. En consecuencia, es posible que se depositen iones metálicos presentes en una disolución ácida, como los de zinc y cadmio, pese a que sus potenciales termodinámicos indiquen que es imposible que se depositen sin formación de hidrógeno. Una segunda ventaja es que se genera continuamente una nueva superficie metálica, lo cual hace que el comportamiento del electrodo sea independiente de su historia. En cambio, los electrodos metálicos sólidos se caracterizan por un comportamiento irregular, que se relaciona con impurezas adsorbidas o depositadas. Una tercera característica inusual del EGM, ya mencionada, es que se obtienen *inmediatamente* corrientes reproducibles a cualquier potencial, independientemente de que se logre aumentando o disminuyendo el potencial.

Una limitación grave del EGM es la facilidad con que se oxida el mercurio, propiedad que limita mucho el intervalo de potenciales anódicos aplicable. A potenciales mayores de +0.4 V aproximadamente se forma mercurio(I), lo que genera una

[11] J. J. Lingane, *Chem. Rev.*, **1941**, 29, 1.

onda que enmascara a las curvas de otras especies oxidables. Este comportamiento tiene lugar con potenciales incluso menores en presencia de iones que forman precipitados o complejos con el mercurio(I). Por ejemplo, en la Figura 23.17 puede observarse el comienzo de una onda anódica a 0 V, debida a la reacción:

$$2Hg + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2e^-$$

No obstante, dicha onda anódica se puede usar para la determinación de iones cloruro.

Otra desventaja importante del EGM es la corriente de carga o residual no faradaica, que limita la sensibilidad del método clásico a concentraciones de aproximadamente 10^{-5} M. A concentraciones bajas, la corriente residual puede ser mayor que la de difusión, lo cual impide la medida exacta de esta última. Como se demuestra en las secciones subsiguientes, hoy en día se dispone de métodos para mejorar los límites de detección en uno o dos órdenes de magnitud.

◄ El límite de detección en polarografía clásica es cercano al 10^{-5} M. Es habitual que las determinaciones abarquen concentraciones en la escala de mM.

El uso del electrodo de mercurio es también engorroso y falla en ocasiones por problemas de obstrucción. Un problema adicional con la polarografía clásica es la existencia de picos en las curvas de corriente-voltaje, los denominados **máximos polarográficos**. Aunque no se entienden completamente, se piensa que resultan de fenómenos de convección en torno a la gota de mercurio en expansión. Por lo general, estos máximos se eliminan con la adición de pequeñas cantidades de agentes tensoactivos (surfactantes), como la gelatina o Tritón X-100. Debe tenerse cuidado de evitar la adición de grandes cantidades de estos **supresores de máximos**, ya que pueden cambiar la viscosidad de la disolución y reducir la magnitud de la corriente de difusión. Estas limitaciones, así como la toxicidad del mercurio, han favorecido el uso creciente en voltametría de los electrodos sólidos frente al EGM.

Resumen de hoja de cálculo La polarografía se considera en el ejercicio sobre voltametría, en el Capítulo 11 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*. Primero, se prepara una curva de calibrado polarográfica, y luego se realiza una determinación precisa de un potencial de onda media. Por último, se determinan la constante de formación y la fórmula de un complejo a partir de datos polarográficos.

23C MÉTODOS POLAROGRÁFICOS Y VOLTAMÉTRICOS DE IMPULSOS

En el década de 1960, la polarografía de barrido lineal ya había dejado de ser una herramienta analítica de importancia en muchos laboratorios. La razón de esta decadencia de una técnica antes muy utilizada no consistió solamente en la aparición de métodos espectroscópicos más convenientes, sino también en las desventajas inherentes a esa técnica, como la lentitud, inconvenientes del aparato y, en particular, límites de detección no satisfactorios. Esas restricciones se superaron en gran parte con los métodos de impulsos y el desarrollo de electrodos como los que se ilustran en la Figura 23.3d. Aquí, se estudian dos de las técnicas de impulsos más importantes, la **polarografía diferencial de impulsos** y la **polarografía de onda cuadrada**. Ambas se han aplicado con electrodos que no son de gotas de mercurio, en cuyo caso los procedimientos se llaman voltametría diferencial y de onda cuadrada, respectivamente[12].

[12] Véanse revisiones de la voltametría pulsátil y de onda cuadrada en G. N. Eccles, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **1991**, *22*, 345; y J. Osteryoung, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*, 77. Véase también A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2.ª ed., pp. 275-301. Nueva York: Wiley, 2001.

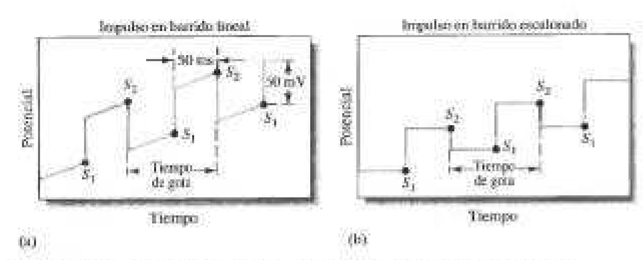


Figura 23.18. Señales de excitación en polarografía diferencial de impulsos.

23C.1. Polarografía diferencial de impulsos

La Figura 23.18 muestra dos de las señales de excitación más usadas en los instrumentos comerciales de polarografía diferencial de impulsos. En los instrumentos analógicos, se usa la forma de onda de la Figura 23.18a, que se obtiene al sobreponer un pulso periódico a un barrido lineal. Los instrumentos digitales suelen utilizar la forma de onda de la Figura 23.18b, que consiste en la combinación de un impulso y una señal escalonada. En ambos casos, se aplica un pequeño impulso, por lo general de 50 mV, durante los últimos 50 ms de la vida de la gota de mercurio. Una vez más, la sincronización del impulso con la gota requiere que ésta se desprenda en el momento apropiado mediante un sistema electromecánico.

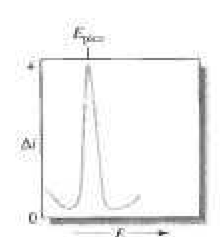


Figura 23.19. Voltamograma de un experimento de polarografía diferencial de impulsos. Aquí, $\Delta i = i_{S_2} - i_{S_1}$ (véase la Figura 23.18). El potencial de pico, E_{pico}, guarda relación estrecha con el potencial de onda media polarográfico.

► Los polarogramas derivados generan picos que son apropiados para la identificación cualitativa de analitos a partir de su potencial de pico, E_{pico}.

► Los límites de detección de la polarografía diferencial de impulsos son dos o tres órdenes de magnitud menores que los de la polarografía clásica.

La Figura 23.18 muestra que se realizan dos medidas de corriente alternas: una en S_1, justo antes del impulso de corriente, y la otra en S_2, justo antes del final del impulso. La *diferencia de corriente por pulso* Δi se registra como función del voltaje de incremento lineal. El resultado es una curva diferencial con un pico o espiga, como se ilustra en la Figura 23.19. La altura del pico es directamente proporcional a la concentración. En el caso de reacciones reversibles, el potencial del pico es prácticamente igual al potencial estándar de la semirreacción.

Una ventaja del polarograma del tipo derivada es que pueden observarse máximos de pico separados para sustancias cuyos potenciales de onda media difieran apenas en 0.04-0.05 V; En cambio, la polarografía clásica requiere una diferencia de potencial de aproximadamente 0.2 V para la resolución de las ondas.

Otra ventaja de la polarografía diferencial de impulsos es que generalmente tiene mayor sensibilidad que la polarografía normal y límites de detección mucho menores. Esta mejora se ilustra en la Figura 23.20. Observe que un polarograma clásico para una disolución que contiene 180 ppm del antibiótico tetraciclina tiene dos ondas apenas distinguibles; pero la polarografía diferencial de impulsos proporciona picos bien definidos con una concentración 500 veces menor que con la onda clásica. Advierta también que la escala de corriente para Δi es de nanoamperios. En general, los límites de detección con la polarografía diferencial de impulsos son dos o tres órdenes de magnitud menores que con la polarografía clásica y se encuentran en el intervalo de 10^{-7} a 10^{-8} M.

La mayor sensibilidad de la polarografía diferencial de impulsos es atribuible a dos causas, la mejora de la corriente faradaica y la disminución de la corriente de carga no farádica. Para evaluar esa mejora, considere los fenómenos que deben ocurrir en la capa superficial alrededor del electrodo, cuando el potencial aumenta repentinamente a 50 mV. Si esa capa contiene una especie reactiva, se produce un aumento de corriente que disminuye la concentración del reactivo hasta la exigida por el nuevo potencial. Sin embargo, al acercarse a la concentración de equilibrio de ese potencial, la corriente cae hasta un valor apenas suficiente para contrarrestar la difusión (es decir, hasta la corriente controlada por la difusión). En la polarografía clásica, no se observa el aumento inicial de corriente porque la escala de tiempo de medida es prolongada si se compara con la vida

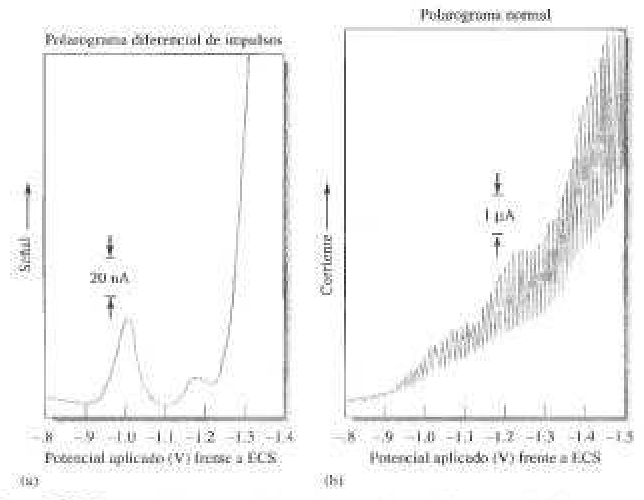


Figura 23.20. (a) Polarograma diferencial de impulsos: 0.36 ppm de clorhidrato de tetraciclina en 0.1 M de tampón de acetato; pH 4; analizador polarográfico PAR modelo 174, EGM, amplitud de pulso de 50 mV, intervalo de goteo de 1 s. (b) Polarograma DC: 180 ppm de clorhidrato de tetraciclina en 0.1 M de amortiguador de acetato; pH 4; condiciones similares. (Reproducido con autorización de J. B. Flato, *Anal. Chem.*, **1972**, *44*, 75A. Publicado en 1972, American Chemical Society.)

de la corriente instantánea. No obstante, en la polarografía diferencial de impulsos se mide la corriente antes de que haya decaído por completo la subida de corriente. Así pues, la corriente medida tiene un componente controlado por difusión y otro relacionado con la reducción de la capa superficial a la concentración que exige la expresión de Nernst: la corriente total suele ser varias veces mayor que la de difusión. Cuando se desprende la gota, la disolución se hace de nuevo homogénea con respecto al analito. Así pues, a un voltaje dado, cada impulso de voltaje da lugar a una subida de corriente idéntica.

Cuando se aplica el impulso de potencial por primera vez al electrodo, ocurre asimismo un aumento de la corriente no faradaica al incrementarse la carga en la gota. Sin embargo, esta corriente cae de manera exponencial con el tiempo y se acerca a cero hacia el final de la vida de la gota, cuando su área superficial cambia apenas levemente. Así, al medir las corrientes sólo en dicho momento, se reduce mucho la corriente residual no faradaica y la proporción señal/ruido es mayor. El resultado es una mejora de la sensibilidad.

Están disponibles comercialmente, a costo razonable, instrumentos fiables para la polarografía diferencial de impulsos. Este método se ha convertido en uno de los procedimientos polarográficos más utilizados.

23C.2. Polarografía y voltametría de onda cuadrada[13]

La polarografía de onda cuadrada es un tipo de polarografía de impulsos que tiene las ventajas de su gran rapidez y alta sensibilidad. En menos de 10 ms se puede obtener un voltamograma completo. Trabajando con un EGM, el barrido se efectúa durante los últimos milisegundos de la vida de una gota, cuando la corriente de carga es práctica-

[13] Véase más información sobre la voltametría de onda cuadrada en J. Osteryoung, *Accts. Chem. Res.*, **1993**, *26*, 77; J. Osteryoung y J. J. O'Dea, *Electroanal. Chem.*, **1986**, *14*, 209, y J. Osteryoung y R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 101A.

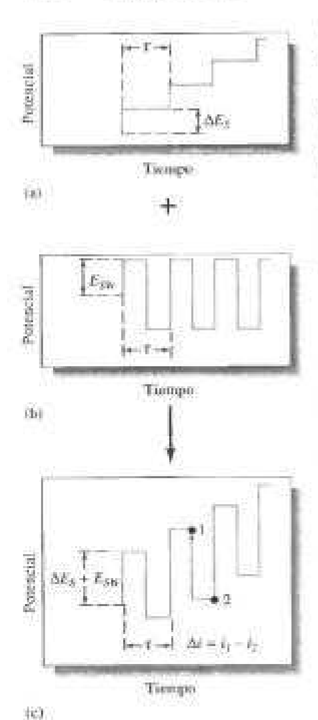


Figura 23.21. Generación de una señal de excitación en la voltametría de onda cuadrada. La señal escalonada en (a) se adiciona al tren de impulsos en (b) para obtener la señal de excitación de onda cuadrada en (c). La respuesta de corriente Δi equivale a la corriente en el potencial 1 menos la del potencial 2.

► Se pueden sumar barridos múltiples de múltiples gotas para mejorar la relación señal/ruido en un voltamograma de onda cuadrada.

► Los límites de detección de la polarografía diferencial de impulsos y la voltametría de onda cuadrada son de 10^{-7} a 10^{-8} M.

mente constante. La voltametría de onda cuadrada también se ha usado con electrodos de gota colgante de mercurio y en detectores para cromatografía líquida.

La Figura 23.21c muestra la señal de excitación en la voltametría de onda cuadrada, señal que se obtiene al sobreponer el tren de impulsos de la parte b de la señal escalonada en la parte a. La duración de cada escalón de la escalera y del periodo de impulsos (τ) es idéntica, habitualmente de unos 5 ms. El escalón de potencial de la escalera ΔE_s suele ser de 10 mV. La magnitud del impulso $2E_{SW}$ suele ser de 50 mV. Al operar en estas condiciones, que corresponden a una frecuencia de impulsos de 200 Hz, un barrido de 1 V requiere 0.5 s. La magnitud del impulso suele ser suficientemente grande, en el caso de reacciones de reducción reversibles, para que el producto formado en el impulso directo se oxide durante el impulso inverso. Así pues, como se ilustra en la Figura 23.22, el impulso directo produce una corriente catódica i_1, y el impulso inverso, una corriente anódica i_2. Es habitual que la diferencia entre estas corrientes, Δi, se represente gráficamente para obtener un voltamograma. Esta diferencia guarda proporcionalidad directa con la concentración. El potencial en el pico corresponde al potencial de onda media polarográfica. Dada la rapidez de la medida, es posible y resulta práctico aumentar la precisión de los análisis haciendo la media de las señales de los resultados de varios barridos voltamétricos. Los límites de detección de la voltametría de onda cuadrada que se han publicado son de 10^{-7} a 10^{-8} M.

Recientemente, diversos fabricantes han puesto a la venta instrumentos comerciales para voltametría de onda cuadrada y, como consecuencia de ello, parece probable que el uso de esta técnica se incremente considerablemente en el análisis de especies orgánicas e inorgánicas. La voltametría de onda cuadrada también se ha utilizado en detectores de cromatografía líquida[14].

23C.3. Aplicaciones de la polarografía diferencial de impulsos

En el pasado, la polarografía de barrido lineal se usó en la determinación cuantitativa de una gran variedad de especies orgánicas e inorgánicas, entre ellas moléculas de interés biológico y bioquímico. Hoy en día, los métodos de impulsos han sustituido casi por completo al método clásico, dada su mayor sensibilidad, comodidad y selectividad. En general, las aplicaciones cuantitativas se basan en curvas de calibrado, donde se representan el área o la altura de los picos en función de la concentración del analito. En algunos casos, se usa el método de adiciones estándar (véase la Sección 8C.3) en lugar de las curvas de calibrado. En cualquiera de los casos, es indispensable que la composición de los patrones refleje tan fielmente como sea posible las concentraciones de electrolitos y pH de la mezcla. De esta forma, es frecuente que se logren desviaciones estándar y exactitudes en el intervalo 1-3%.

Aplicaciones inorgánicas

El método polarográfico es aplicable en general al análisis de sustancias inorgánicas. A modo de ejemplo, muchos cationes metálicos se reducen en el EGM. Incluso se pueden reducir los metales alcalinos y alcalinotérreos, siempre que el electrolito soporte no reaccione a los altos potenciales necesarios para ello; en estos casos son útiles los haluros de tetralquilamonio, ya que poseen un alto potencial de reducción.

La viabilidad de una determinación polarográfica de cationes suele depender del electrolito soporte empleado. Las recopilaciones de potenciales de onda media facili-

[14] Por ejemplo, véase W. Lacourse, *Pulsed Electrochemical Detection in High-Performance Liquid Chromatography*, Nueva York: Wiley, 1997; S. M. Lunte, C. E. Lunte y P. T. Kissinger, en *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2.ª ed., P. T. Kissinger y W. R. Heineman (eds.), Capítulo 27, Nueva York: Marcel Dekker, 1996.

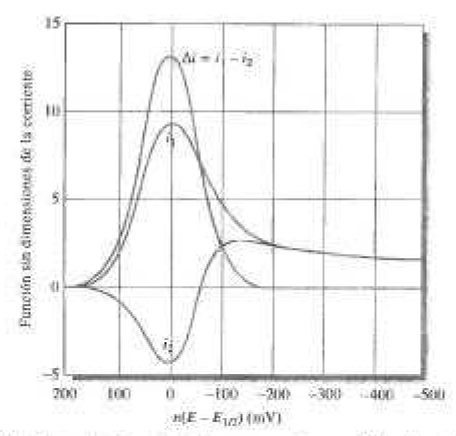


Figura 23.22. Respuesta de corriente de una reacción reversible a la señal de excitación de la Figura 23.21c. Esta respuesta teórica es la gráfica de una función sin dimensiones de la corriente frente a una función del potencial, $n(E - E_{1/2})$ en milivoltios. Aquí, i_1 = corriente directa; i_2 = corriente inversa; $i_1 - i_2$ = diferencia de corriente. (Tomado de J. J. O'Dea, J. Osteryoung y R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 695. Copyright 1981, American Chemical Society.)

tan su elección[15]. Una buena elección del anión suele mejorar la selectividad del método. Por ejemplo, con el cloruro de potasio como electrolito de soporte, las ondas del hierro(III) y cobre(II) interfieren unas con otras; pero en un medio de fluoruro, el potencial de onda media del primero se desvía en −0.5 V aproximadamente, mientras que el segundo sólo cambia unas centésimas de voltio. Así pues, la presencia del fluoruro produce la aparición de dos ondas bien separadas para los dos iones.

La polarografía de impulsos también es aplicable al análisis de aniones inorgánicos, como el bromato, yodato, dicromato, vanadato, selenito y nitrito. En general, los polarogramas de estas sustancias dependen del pH de la disolución, ya que en su reducción participan los iones hidrógeno. Por tanto, es necesario tamponar bien la disolución hasta un valor de pH fijo para obtener datos reproducibles.

Análisis orgánico polarográfico

La polarografía se ha usado casi desde su invención en el estudio y análisis de compuestos orgánicos. Hay varios grupos funcionales comunes que se reducen en el electrodo gotero, lo que posibilita determinar una amplia variedad de compuestos orgánicos[16].

En general, las reacciones de compuestos orgánicos en el electrodo voltamétrico son más lentas y más complejas que con especies inorgánicas. Por consiguiente, la interpretación teórica de los datos suele ser más difícil o imposible. Para llevar a cabo estudios cuantitativos se requieren unas condiciones más estrictas y detalladas. A pesar de estas desventajas, la polarografía orgánica ha resultado fructífera en la determinación de la estructura, el análisis cuantitativo de mezclas y, en ocasiones, la identificación cualitativa de compuestos.

◀ Los grupos funcionales orgánicos siguientes producen ondas polarográficas:

1. Grupos carbonilo
2. Ciertos ácidos carboxílicos
3. Muchos peróxidos y epóxidos
4. Los grupos nitro, nitroso, óxidos de amina y azo
5. Muchos grupos halogenados orgánicos
6. Dobles enlaces de carbono/carbono
7. Hidroquinonas y mercaptanos.

[15] Véanse, por ejemplo, J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, pp. 14.66-14.70. Nueva York: McGraw-Hill, 1995; y D. T. Sawyer, A. Sobkowiak y J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, 2.ª ed., pp. 100-130. Nueva York: Wiley, 1995.

[16] Véase un estudio detallado del análisis orgánico polarográfico en P. Zuman, *Organic Polarographic Analysis*. Oxford: Pergamon Press, 1964; W. F. Smyth, *Polarography of Molecules of Biological Significance*. Nueva York: Academic Press, 1979.

Simulación en el CD-ROM: Simulación de voltametría cíclica para explorar la relación entre los mecanismos y potenciales electroquímicos.

23D VOLTAMETRÍA CÍCLICA[17]

La voltametría cíclica es una técnica electroanalítica muy usada e importante. Aunque se utiliza poco en el análisis cuantitativo, es de considerable aplicación en el estudio de reacciones de oxidación/reducción, detección de productos intermedios de reacción y la observación de reacciones de seguimiento de productos formados en los electrodos. En la voltametría cíclica, el potencial aplicado se barre primero en una dirección y luego en la otra mientras se mide la corriente. Un experimento de voltametría cíclica puede abarcar un ciclo completo, un ciclo parcial o varios ciclos.

Durante un experimento de voltametría cíclica, la respuesta de corriente de un pequeño electrodo fijo en una disolución no agitada se excita mediante una onda triangular de potencial, como se ilustra en la Figura 23.23. La forma de onda triangular produce el barrido directo e inverso. En el ejemplo de la Figura 23.23, el potencial se varía primero de forma lineal, de +0.8 V a −0.15 V frente a un electrodo de calomelanos saturado, punto en el cual se invierte la dirección del barrido y el potencial regresa a su valor original, de +0.8 V. La velocidad de barrido en ambas direcciones es de 50 mV/s en el ejemplo. El ciclo suele repetirse varias veces. Los potenciales a los que se realiza la inversión (−0.15 V y +0.8 V en este caso) se llaman **potenciales de cambio**. En un experimento dado, estos potenciales se seleccionan de modo que se puedan observar la oxidación o reducción controladas por difusión de una o más especies. Según la composición de la muestra, la dirección del barrido inicial puede ser negativa, como la mostrada en la figura, o positiva. Un barrido en la dirección de potenciales más negativos se llama **barrido directo**, y en la dirección opuesta, **barrido inverso**. En general, la duración del ciclo varía de 1 ms o menos a 100 s o más. En el ejemplo, es de 40 s.

En la Figura 23.24 se muestra la respuesta de corriente al someter una disolución 6 mM en $K_3Fe(CN)_6$ y 1 M en KNO_3 a la señal de excitación cíclica que se ilustra en la Figura 23.23. El electrodo de trabajo es un electrodo de platino fijo, cuidadosamente pulido, y el electrodo de referencia es un electrodo saturado de calomelanos. Al potencial inicial de +0.8 V, se observa una pequeña corriente anódica que disminuye de inmediato hasta cero al continuar el barrido. Esta corriente negativa inicial se debe a la oxidación del agua para dar oxígeno. (Con potenciales más positivos, la corriente aumenta con rapidez y se vuelve

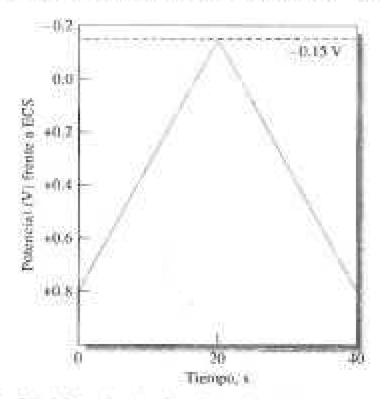


Figura 23.23. Señal de excitación de voltametría cíclica.

[17] Véase análisis adicionales en A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2.ª ed., pp. 239-246. Nueva York: Wiley, 2001; P. T. Kissinger y W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 702.

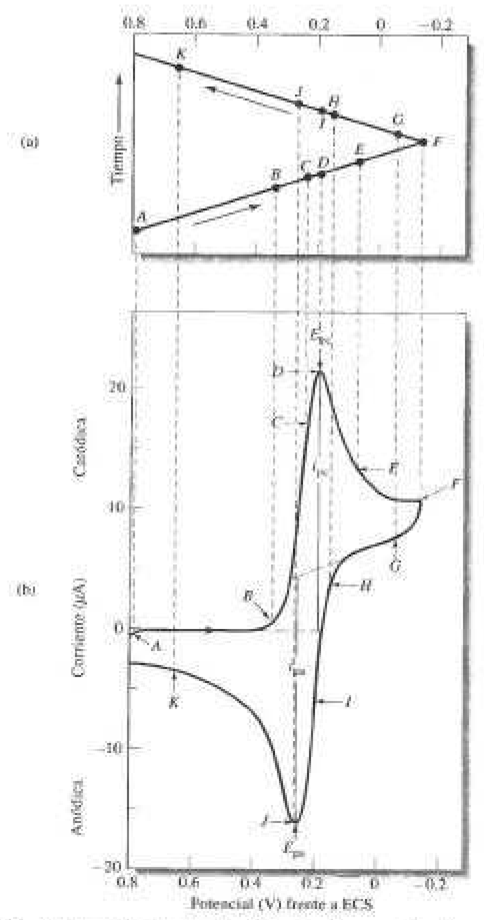
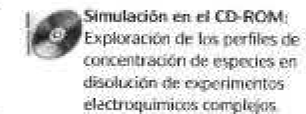


Figura 23.24. (a) Forma de onda de potencial frente a tiempo, y (b) voltamograma cíclico para una disolución 6.0 mM en $K_3Fe(CN)_6$ y 1.0 M en KNO_3. (Usado con autorización de P. T. Kissinger y W. H. Heineman. *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 702. Copyright © 1983; Division of Chemical Education, Inc.)

considerable a +0.9 V aproximadamente.) No se aprecia corriente a los potenciales de +0.7 a +0.4 V ya que en este intervalo de potenciales no hay especies oxidables o reducibles. Cuando el potencial se hace menos positivo que +0.4 V, comienza a desarrollarse una corriente catódica (punto *B*) que es debida a la reducción del ion ferricianuro a ion ferrocianuro. Entonces, la reacción catódica es:


Simulación en el CD-ROM: Exploración de los perfiles de concentración de especies en disolución de experimentos electroquímicos complejos.

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$$

En la región de *B* a *D*, y a medida que la concentración de superficie de $Fe(CN)_6^{3-}$ va siendo cada vez más pequeña, se produce un aumento rápido de la corriente. La

corriente en el pico tiene dos componentes. Una corresponde al aumento de corriente inicial necesario para ajustar la concentración superficial del reactivo a su valor de equilibrio, según la ecuación de Nernst. La segunda componente es la corriente normal controlada por difusión. A continuación, la primera corriente disminuye rápidamente (puntos D a F), a medida que la capa de difusión se va extendiendo desde la superficie del electrodo (véase también la Figura 23.7a). En el punto F (-0.15 V) se invierte la dirección del barrido. Sin embargo, la corriente sigue siendo catódica, pese a que el barrido es hacia potenciales más positivos, ya que los potenciales todavía son lo suficientemente negativos para provocar la reducción de los $Fe(CN)_6^{3-}$. Cuando el potencial cambia en dirección positiva, se interrumpe la reducción de los $Fe(CN)_6^{3-}$ y la corriente baja a cero y se hace entonces anódica. Esta corriente anódica se debe a la reoxidación de los $Fe(CN)_6^{4-}$ acumulados cerca de la superficie durante el barrido directo. La corriente anódica alcanza su máximo y disminuye después al consumirse los $Fe(CN)_6^{4-}$ acumulados en la reacción anódica.

Los parámetros importantes en un voltamograma cíclico son el potencial de pico catódico E_{pc}, el potencial de pico anódico E_{pa}, la corriente de pico catódica i_{pc} y la corriente de pico anódica i_{pa}. Las definiciones y medidas de estos parámetros se ilustran en la Figura 23.24. En el caso de una reacción de electrodo reversible, las corrientes de pico anódica y catódica son casi iguales en valor absoluto, pero de signo opuesto. En cuanto a una reacción de electrodo reversible a 25 °C, se espera que la diferencia en los potenciales pico ΔE_p sea:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 0.059/n \qquad (23.15)$$

donde n es el número de electrones que participan en la semirreacción. La irreversibilidad a consecuencia de una cinética lenta de transferencia de electrones hace que ΔE_p exceda el valor esperado. Una reacción de transferencia de electrones puede parecer reversible a una velocidad de barrido lenta, mientras que al aumentar la velocidad se obtienen valores crecientes de ΔE_p, signo claro de irreversibilidad. Por tanto, para detectar cinéticas lentas de transferencia de electrones y obtener constantes de velocidad, se mide ΔE_p a diferentes velocidades de barrido.

La información cuantitativa se obtiene de la ecuación de Randles-Sevcik, que a 25 °C es

$$i_p = 2.686 \times 10^5 n^{3/2} AcD^{1/2}v^{1/2} \qquad (23.16)$$

donde i_p es la corriente de pico (en A), A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), c es la concentración (mol/cm^3) y v es la velocidad de barrido (V/s). Si se conocen la concentración, el área del electrodo y la velocidad de barrido, la voltametría cíclica es una forma de determinar los coeficientes de difusión.

El empleo principal de la voltametría cíclica consiste en obtener información cualitativa sobre procesos electroquímicos en condiciones diversas. Por ejemplo, considere el voltamograma cíclico del insecticida agrícola paratión, que se muestra en la Figura 23.25. En este caso, los potenciales de cambio son de -1.2 V y $+0.3$ V. Sin embargo, el barrido directo inicial comienza a 0.0 V, no a $+0.3$ V. Se observan tres picos. El primer pico catódico (A) se debe a una reducción de cuatro electrones del paratión para obtener un derivado hidroxilamina:

$$\phi NO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow \phi NHOH + H_2O$$

El pico anódico en B surge de la oxidación de la hidroxilamina a un derivado nitroso durante el barrido inverso. La reacción del electrodo es

$$\phi NHOH \rightarrow \phi NO + 2H^+ + 2e^-$$

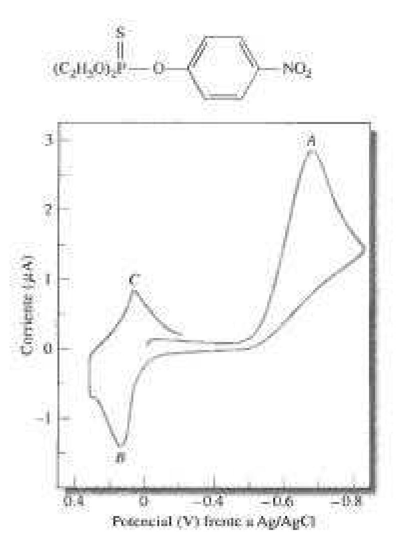


Figura 23.25. Voltamograma cíclico del insecticida paratión en tampón de acetato de sodio 0.5 M a pH 5 en etanol al 50%. Se usa el electrodo de gota colgante de mercurio. Velocidad de barrido de 200 mV/s. (Tomado de W. R. Heineman y P. T. Kissinger, *Amer. Lab.*, **1982** (*11*), 34. Copyright 1982 International Scientific Communications, Inc.)

El pico catódico en *C* se obtiene de la reducción del compuesto nitroso a hidroxilamina, como lo muestra la ecuación siguiente:

$$\Phi NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow \Phi NHOH$$

Los voltamogramas cíclicos de muestras reales de los dos compuestos intermedios confirman la identidad de los compuestos causantes de los picos *B* y *C*.

La voltametría cíclica se usa mucho en química orgánica e inorgánica. Es frecuente que sea la técnica elegida en primera instancia para investigar un sistema con especies electroactivas. En muchos casos, el voltamograma cíclico revela la presencia de compuestos intermedios en reacciones de oxidación/reducción (por ejemplo, véase la Figura 23.25). En esta variante de la voltametría la utilización de electrodos de platino resulta habitual. Para potenciales negativos, pueden usarse electrodos de película de mercurio. Otros electrodos de trabajo muy usados son los de carbono vitrificado, oro, grafito y pasta de carbono. Los electrodos modificados químicamente se describen en el Recuadro 23.2.

RECUADRO 23.2

Electrodos modificados[13]

Un área de investigación muy activa en electroquímica es el desarrollo de electrodos producidos por modificación química de diversos sustratos con-

(continúa)

[13] Véase más información en R.W. Murray, «Molecular Design of Electrode Surfaces», en *Techniques in Chemistry*, Vol. XXII, W. Weissberger (editor fundador). Nueva York: Wiley 1992; A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems*. Nueva York: Wiley, 1994.

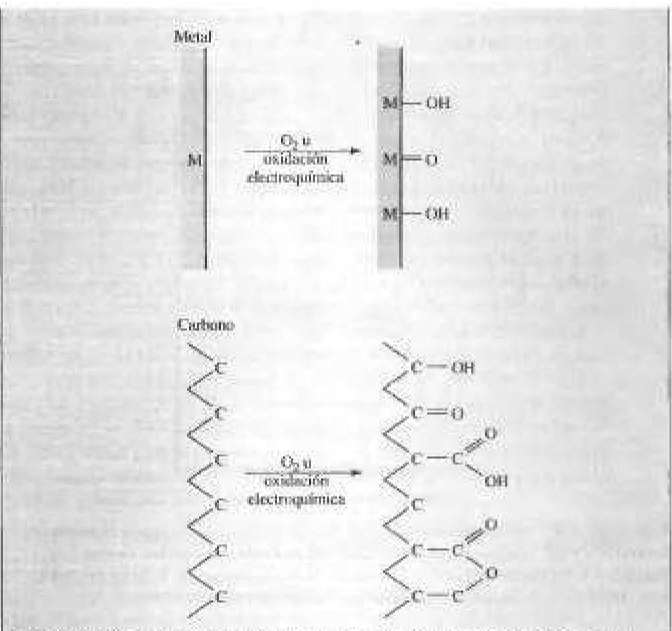


Figura 23R.3. Grupos funcionales que se forman sobre una superficie de metal o carbono por oxidación. Frecuentemente se fijan en la superficie funcionalizada agentes enlazantes, como los organosilanos. Después se enlazan los componentes reactivos, como los ferrocenos, viológenos y complejos metálicos de bipiridina, para formar las superficies modificadas que se muestran en la Figura 23R.4. (Tomado de A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems*. Nueva York: Wiley, 1994. Material usado con autorización de John Wiley & Sons, Inc.).

ductores. En principio, esos electrodos pueden diseñarse para adaptarse a diversas funciones. Entre las modificaciones se incluyen la presencia de sustancias de absorción irreversible con las funciones deseadas, la unión covalente de componentes a la superficie y el recubrimiento del electrodo con películas de polímeros u otras sustancias. El proceso de inmovilización por enlaces covalentes se ilustra en las Figuras 23R.3 y 23R.4. Antes de unir el grupo de interés, se fijan a la superficie agentes enlazantes, como los organosilanos y aminas. Las películas de polímeros pueden prepararse a partir de polímeros disueltos mediante recubrimiento por goteo o por centrifugación, electrodeposición o formación de enlaces covalentes. También se pueden obtener a partir del monómero aplicando métodos de polimerización térmicos, de plasma, fotoquímicos o electroquímicos. Los biosensores de enzimas inmovilizadas, como los sensores amperométricos descritos en la Sección 23B.4, son un tipo de electrodo modificado. Se pueden preparar mediante formación de enlaces covalentes, adsorción o atrapamiento en gel.

Son múltiples las aplicaciones de los electrodos modificados. Un área de interés primordial ha sido la electrocatálisis. En ella, se han buscado electrodos que puedan reducir el oxígeno a agua para emplearlos en celdas de combustible y baterías o acumuladores. Otra aplicación potencial es la producción

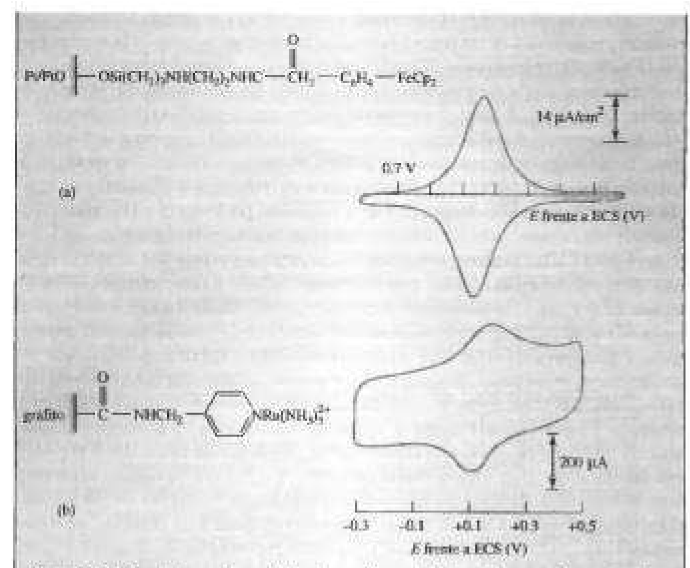


Figura 23R.4. Electrodos modificados por formación de enlaces covalentes de diversos componentes. Los voltamogramas cíclicos se muestran a la derecha. En (a), se ilustra una electrodo de Pt con un ferroceno enlazado. (Reproducido con autorización de J. R. Lenhard y R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 7870. Copyright 1978 American Chemical Society.) En (b), se muestra un electrodo de grafito con pi-$Ru(NH_3)_5^{2+}$ enlazado. (Reproducido con autorización de C. A. Koval y F. C. Anson, *Anal. Chem.*, **1978**, 50, 223. Copyright 1978 American Chemical Society.)

de dispositivos electrocrómicos, que cambian de color con la oxidación y reducción. Éstos podrían usarse en *pantallas* o *ventanas* y *espejos inteligentes*. También se estudian mucho los sistemas electroquímicos que puedan servir como dispositivos electrónicos moleculares, entre ellos los diodos y transistores. Por último, su aplicación analítica más importante es la de sensores analíticos, que se preparan de forma que sean selectivos para una especie o grupo funcional específico.

23E MÉTODOS DE REDISOLUCIÓN

Estos métodos abarcan diversos procedimientos electroquímicos que incluyen un paso de preconcentración por electrólisis, seguido de otro voltamétrico[19]. En todos estos procedimientos, el analito se deposita primero en un pequeño volumen de mercurio, normalmente a partir de una disolución agitada. Lo más frecuente es usar una gota colgante de mercurio o una película fina de mercurio. Después de un tiempo de deposición medido

[19] Véanse análisis adicionales de los métodos de redisolución en A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2.ª ed., pp. 458-464. Nueva York: Wiley, 2001; J. Wang, *Stripping Analysis*. Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1985; A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Capítulo 9. Nueva York: Marcel Dekker, 1980.

En los **métodos de redisolución anódica**, el analito se deposita por reducción y después se analiza por oxidación de una película o gota de mercurio de poco volumen.

En los **métodos de redisolución catódica**, el analito se electroliza en un pequeño volumen de mercurio por oxidación y luego se separa por reducción.

▶ Una ventaja importante del análisis por redisolución es la posibilidad de preconcentración del analito antes del paso de medida.

con exactitud, se interrumpen la electrólisis y la agitación, y se determina el analito depositado mediante uno de los procedimientos voltamétricos descritos en la sección previa. Durante este segundo paso del análisis, el analito se redisuelve de nuevo y se libera del electrodo, de donde se deriva el nombre del método. En los **métodos de redisolución anódica**, el electrodo de trabajo se comporta como cátodo durante la etapa de deposición y como ánodo en la de redisolución, en que el analito se oxida de nuevo a su forma original. En los **métodos de redisolución catódica**, el comportamiento del electrodo es de ánodo en la etapa de deposición y de cátodo en la de redisolución. El material se deposita en un volumen mucho menor que el de la disolución, por lo que el analito puede concentrarse con factores desde 100 hasta más de 1000 en la etapa de deposición.

La Figura 23.26a ilustra el programa de excitación de voltaje que se utiliza en un método de redisolución anódica para determinar cadmio y cobre en una disolución acuosa de sus iones. Se recurre a un método voltamétrico de barrido lineal para el análisis. Inicialmente, se aplica un potencial catódico constante de aproximadamente −1 V al electrodo, lo cual hace que los iones cadmio y cobre se reduzcan y se depositen como amalgamas. El potencial del electrodo se mantiene durante varios minutos, hasta que se ha acumulado una cantidad significativa de los dos metales en el electrodo. Después, se interrumpe la agitación, durante unos 30 s, mientras el electrodo se mantiene en −1 V. A continuación, se disminuye de forma lineal el potencial del electrodo hasta valores menos negativos, a la vez que se registra la corriente de la celda en función del tiempo, es decir, su potencial. La Figura 23.26b muestra el voltamograma resultante. El cadmio empieza a oxidarse a un potencial algo más negativo que −0.6 V, lo que produce un aumento repentino de la corriente. Al consumirse el cadmio depositado, la corriente alcanza su pico y luego disminuye hasta su valor original. Se observa un segundo pico, que corresponde a la oxidación del

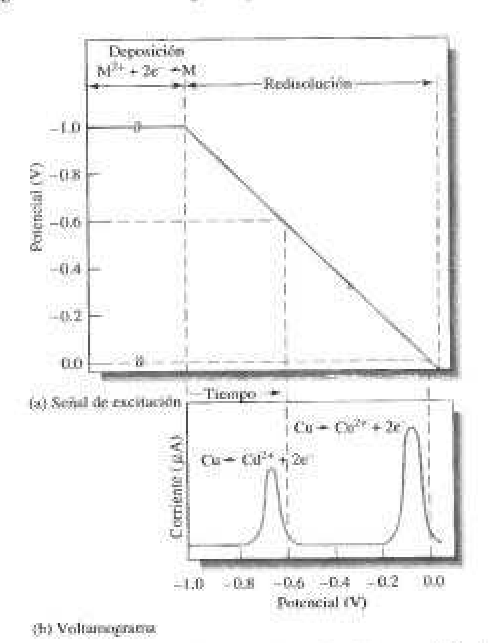


Figura 23.26. (a) Señal de excitación para la determinación por redisolución del Cd^{2+} y Cu^{2+}. (b) Voltamograma de redisolución anódica.

cobre, cuando el potencial ha caído hasta casi −0.1 V. La altura de los dos picos es proporcional a la masa depositada de los metales.

Los métodos de redisolución son de primordial importancia en el análisis de trazas, ya que el analito se concentra en la etapa de electrodeposición y es posible determinar cantidades muy bajas con una exactitud razonable. Así pues, mediante métodos de redisolución rápidos y sencillos se pueden determinar analitos en el intervalo de 10^{-6} a 10^{-9} M.

23E.1. Etapa de electrodeposición

Habitualmente, durante la etapa de electrodeposición se deposita sólo una fracción del analito, de modo que los resultados cuantitativos dependen no sólo del control del potencial del electrodo, sino también de factores como el tamaño del electrodo, tiempo de deposición y velocidad de agitación de las disoluciones patrón y de muestra empleadas en el calibrado.

Los electrodos que se fabrican para métodos de redisolución pueden ser de diversos materiales, como el mercurio, oro, plata, platino y carbono en diversas formas. El más empleado es el **electrodo de gota colgante de mercurio** (EGCM), el cual consiste en una sola gota de mercurio que está en contacto con un alambre de platino. Hay varios fabricantes que producen electrodos de gota colgante. Por lo general consiste en una microjeringa con un micrómetro para el control exacto del tamaño de la gota. La gota se forma en la punta de un capilar por desplazamiento del mercurio de un sistema de goteo controlado con la jeringa (Figura 23.21b). El sistema que se muestra en la Figura 23.1d también puede servir como electrodo de gota colgante.

La determinación de un ion metálico por redisolución anódica requiere formar una gota colgante, iniciar suavemente la agitación y aplicar un potencial de unas décimas de voltio más negativo que el potencial de onda media para el ion que interesa. Se deja transcurrir la deposición durante un periodo medido con exactitud, que puede variar de 1 min para disoluciones 10^{-7} M hasta 30 min o más para disoluciones 10^{-9} M. Esos tiempos pocas veces dan como resultado la redisolución completa del analito. El periodo de electrólisis viene determinado en última instancia por la sensibilidad del método que se emplea para completar el análisis.

Otro electrodo muy usado es el de película de mercurio, en el cual se deposita la película sobre carbono vitrificado o un disco impregnado con cera. Lo normal es que la película tenga menos de 10 nm de espesor. Los electrodos de película de mercurio tienen un volumen mucho menor que el de gota colgante convencional y, por tanto, permiten determinaciones de mayor sensibilidad. Aunque se han usado electrodos sólidos, su empleo es mucho menos frecuente que el de electrodos de mercurio.

23E.2. Etapa voltamétrica final

El analito acumulado en el electrodo de gota colgante o de película de mercurio puede determinarse con cualquiera de los procedimientos voltamétricos. Por ejemplo, en un procedimiento de barrido anódico lineal, como el descrito al comienzo de esta sección, se interrumpe la agitación unos 30 s después de terminada la deposición. A continuación, se disminuye el voltaje con una velocidad lineal fija respecto de su valor catódico original y se registra la corriente anódica resultante como función del voltaje aplicado. Este barrido lineal produce una curva como la mostrada en la Figura 23.26b. Los análisis de este tipo suelen basarse en calibrados con disoluciones patrón de los cationes que interesan. Cuidando las condiciones de trabajo, pueden obtenerse desviaciones estándar relativas cercanas al 2%.

En la etapa de redisolución, se han utilizado muchos de los procedimientos voltamétricos descritos en la sección previa. El más utilizado parece ser la técnica diferencial de

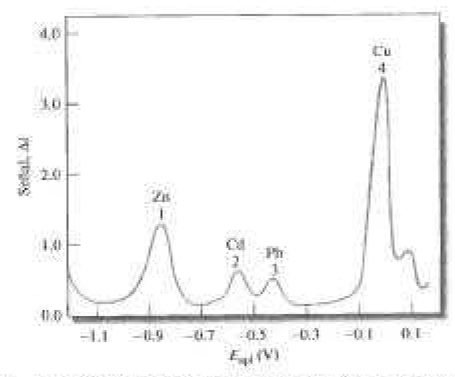


Figura 23.27. Voltamograma de redisolución anódica diferencial de impulsos de 25 ppm de zinc, cadmio, plomo y cobre. (Tomado de W. M. Peterson y R. V. Wong, *Amer. Lab.*, 1981, *13*(11), 116. Copyright 1981 International Scientific Communications, Inc. Reproducido con autorización.)

impulsos anódica. Es frecuente que con ella se logren picos más pronunciados, lo cual es muy ventajoso en el análisis de mezclas. El uso del electrodo de película de mercurio también genera picos más pronunciados. Dado que la longitud media del trayecto de difusión desde la película hasta la interfase de la disolución es mucho más corta que en una gota de mercurio, es posible liberar rápidamente el analito, lo que genera picos voltamétricos más altos y estrechos. Sin embargo, el electrodo de gota colgante suele generar resultados más reproducibles, sobre todo a altas concentraciones del analito. En la Figura 23.27 se muestra un polarograma de redisolución anódica diferencial de impulsos para una mezcla de cationes presentes en concentraciones de 25 ppm, en el que se observa buena resolución y una sensibilidad adecuada para muchos propósitos.

Se han desarrollado otras muchas variantes de la técnica de redisolución. A modo de ejemplo, se han determinado diversos cationes por electrodeposición en un cátodo de platino. La cantidad de electricidad necesaria para redisolver el depósito se mide posteriomente de forma culombimétrica. Una vez más, se trata de un método especialmente ventajoso para el análisis de trazas. Asimismo, se cuenta con métodos de redisolución catódica de haluros, en los cuales primero se depositan los iones de haluros como sales de mercurio(I) en un ánodo de mercurio. Después, la redisolución se logra con una corriente catódica.

Figura 23.28. Voltamograma diferencial de impulsos para 5×10^{-10} M de riboflavina. Preconcentración por adsorción durante 5 min (*A*) y 30 min (*B*) a −0.2 V. (Tomado de J. Wang, *Amer. Lab.*, **1985** (5), 43. Copyright 1985 International Scientific Communications, Inc. Reproducido con autorización.)

23E.3. Métodos de adsorción y redisolución

Los métodos adsorción y redisolución son muy similares a los de redisolución anódica y catódica que se acaban de mencionar. Aquí, un pequeño electrodo, usualmente uno de gota colgante de mercurio, se sumerge durante varios minutos en una disolución agitada del analito. La deposición del analito tiene lugar por adsorción física en la superficie del electrodo, no por deposición electrolítica. Tras la acumulación de una cantidad suficiente de analito, se interrumpe la agitación y se determina el material depositado con medidas voltamétricas de impulsos o barrido lineal. La información cuantitativa se basa en el calibrado con disoluciones patrón, las cuales reciben el mismo tratamiento que las muestras.

Existen numerosas moléculas orgánicas de interés clínico y farmacéutico con tendencia a ser fuertemente adsorbidas en una superficie de mercurio partiendo de sus disoluciones acuosas, en particular si la superficie de mercurio se mantiene a unos

-0.4 V (frente a ECS) cuando la carga del mercurio es cero (véase la página 696). Con una adecuada agitación, la adsorción es rápida, de modo que suelen ser suficiente apenas 1-5 min de acumulación del analito para el análisis de disoluciones 10^{-7} M, y 10-20 min en el caso de disoluciones 10^{-9} M. La Figura 23.28 muestra la sensibilidad de la voltametría de adsorción y redisolución diferencial de impulsos cuando se aplica en la determinación de riboflavina en una disolución 5×10^{-10} M. La bibliografía reciente contiene muchos otros ejemplos de este tipo.

La voltametría de adsorción y redisolución también se ha aplicado en la determinación de diversos cationes inorgánicos en concentraciones muy bajas. En estas aplicaciones, los cationes generalmente forman complejos con agentes complejantes tensoactivos, como la dimetilglioxima, catecol y bipiridina. Se han publicado límites de detección en el intervalo 10^{-10} a 10^{-11} M.

23F VOLTAMETRÍA CON MICROELECTRODOS

En las dos últimas décadas, se ha realizado diversos estudios voltamétricos con microelectrodos cuyas dimensiones son menores en uno o más órdenes de magnitud que las de los electrodos descritos hasta aquí. El comportamiento electroquímico de estos diminutos electrodos difiere mucho del de los electrodos clásicos y parece presentar algunas ventajas en ciertas aplicaciones analíticas[20]. En ocasiones, se los denomina **electrodos microscópicos** o *ultramicroelectrodos*, para diferenciarlos de los electrodos voltamétricos clásicos. Sus dimensiones suelen ser menores de 20 µm e incluso de apenas unas décimas de micra. Tienen formas diversas. La más común es la de electrodo plano, que se construye sellando una fibra de carbono de 5 µm de radio, o un alambre de oro o platino de 0.3-20 µm, en un tubo capilar fino; la fibra o alambre se corta en el extremo del tubo. También se usan electrodos cilíndricos, en los que se extiende una pequeña porción del alambre tras el extremo del tubo. Existen numerosas formas de estos electrodos.

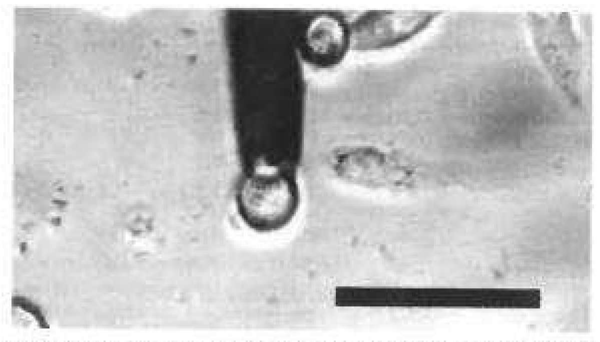


Figura 23.29. Imagen microscópica de un microelectrodo de fibra de carbono junto a una célula cromafín bovina de la médula suprarrenal. La disolución extracelular es de 10 mM de tampón TRIS, que contiene 150 mM de NaCl, 2 mM de $CaCl_2$, 1.2 mM de $MgCl_2$ y 5 mM de glucosa. La barra de escala negra mide 50 µm. (Tomado de L. Buhler y R. M. Wightman, trabajo inédito. Con autorización.)

[20] Véanse A. C. Michael y R. M. Wightman, en *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2.ª ed., P. T. Kissinger y W. R. Heinemann (eds.), Capítulo 12. Nueva York: Marcel Dekker, 1996; C. G. Zoski, en *Modern Techniques in Electroanalysis*, P. Vanysek (ed.), Capítulo 6, Nueva York: Wiley, 1996; R. M. Wightman, *Science*, **1988**, *240*, 415; S. Pons y M. Fleischmann, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 1391A.

En general, la instrumentación utilizada con los microelectrodos es más sencilla que la mostrada en la Figura 23.2, ya que no se requiere un sistema de tres electrodos. La razón de que pueda eliminarse el electrodo de referencia es que las corrientes son tan pequeñas (de picoamperios o nanoamperios) que la caída *IR* no deforma las ondas voltamétricas como ocurre con las corrientes de microamperios.

Una de las razones del interés inicial en los microelectrodos fue la intención de estudiar procesos químicos en el interior de células (Figura 23.29) u órganos en seres vivos, como el cerebro de mamíferos. Una estrategia para lograrlo consiste en el uso de electrodos suficientemente pequeños para no causar alteraciones significativas en el funcionamiento de los órganos. También se ha observado que los microelectrodos tienen ciertas ventajas que justifican su aplicación a otros tipos de problemas analíticos. Entre ellas, se cuentan las bajas caídas *IR* que los hacen aplicables a disolventes con constantes dieléctricas bajas, como el tolueno. En segundo lugar, y conforme disminuye el tamaño del electrodo, la corriente de carga o condensador, limitante de la detección en los electrodos voltamétricos habituales, se reduce a proporciones insignificantes. En tercer lugar, la velocidad de transporte de masa hacia el electrodo y desde éste aumenta a medida que disminuye el tamaño del electrodo, y como resultado se establecen corrientes de estado estable en disoluciones no agitadas antes de que transcurra 1 ms, y no de 1 ms o más, como ocurre con los electrodos clásicos. Dichas medidas de gran rapidez permiten el estudio de compuestos intermedios en reacciones electroquímicas rápidas. Es indudable que en el futuro habrá muchas más aplicaciones de los microelectrodos.

TAREAS EN LA RED

WWWWWWWWW

Use el buscador Google para localizar compañías que fabriquen instrumentos voltamétricos de redisolución anódica. En su búsqueda, debe localizar vínculos con compañías como ESA, Inc.; Cipress Systems, Inc., y Bioanalytical Systems. Compare los electrodos de trabajo para la voltametría de redisolución anódica de dos fabricantes distintos. Considere los tipos de electrodos (de película fina, gota colgante de mercurio, etc.), independientemente de que sean electrodos giratorios o no y de sus riesgos para la salud. Asimismo, contraste las especificaciones de dos instrumentos que correspondan a fabricantes diferentes. En la comparación, considere los intervalos de potencial de deposición, tiempos de deposición disponibles, intervalo de potencial de barrido, velocidad de barrido y precio.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

23.1. Distinga entre
- *(a) voltametría y polarografía.
- (b) polarografías de barrido lineal y de impulsos.
- *(c) polarografías diferencial de impulsos y de onda cuadrada.
- (d) electrodo de gota colgante de mercurio y electrodo gotero de mercurio.
- *(e) corrientes límite y residual.
- (f) corrientes límite y de difusión.
- *(g) flujos laminar y turbulento.
- (h) potencial de electrodo normal y potencial de onda media de una reacción reversible en un electrodo voltamétrico.

23.2. ¿Por qué se usa una concentración alta de electrolito soporte en muchos procedimientos electroanalíticos?

*23.3. ¿Por qué se coloca el electrodo de referencia cerca del electrodo de trabajo en una celda de tres electrodos?

23.4. Defina
- (a) voltamograma.
- (b) voltametría hidrodinámica.
- (c) capa de difusión de Nernst.
- (d) electrodo de película de mercurio.
- (e) potencial de onda media.

*23.5. ¿Por qué es necesario tamponar las disoluciones en la voltametría orgánica?

23.6. Enumere las ventajas y desventajas del electrodo gotero de mercurio en comparación con los electrodos de platino o carbono.

23.7. Indique cómo podría usarse la Ecuación 23.11 para determinar el número de electrones participantes en una reacción reversible de un electrodo voltamétrico.

23.8. La quinona (Q) experimenta una reducción reversible a hidroquinona (H_2Q) en un electrodo gotero de mercurio. La reacción es:

$$Q + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Q$$

*(a) Suponga que el coeficiente de difusión de la quinona e hidroquinona es aproximadamente igual y calcule el potencial de onda media aproximado (frente a ECS) para la reducción de la hidroquinona en un electrodo plano en una disolución agitada y tamponada a pH 7.0.

(b) Repita el cálculo del párrafo anterior para una disolución tamponada a pH 5.0.

23.9. ¿Cuáles son las fuentes de corriente residual en la polarografía de barrido lineal?

***23.10.** El voltamograma de 20.00 mL de la disolución 3.65 $\times 10^{-3}$ M en Cd^{2+} genera una onda para ese ion con corriente límite de 31.3 μA. Calcule el cambio porcentual de la concentración de la disolución si se permite que la corriente en la región de corriente límite continúe durante: (a) 5 min; (b) 10 min, y (c) 30 min.

23.11. Calcule la concentración de cadmio en miligramos por mililitro de muestra, en base a los datos siguientes (corregidos respecto de la corriente residual):

Volúmenes usados (ml)

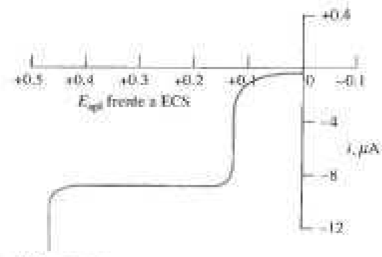
Disolución	Muestra	0.400 M KCl	2.00 × 10^{-3} M Cd^{2+}	H_2O	Corriente, μA
*(a)	15.0	20.0	0.00	15.0	79.7
	15.0	20.0	5.00	10.0	95.9
(b)	10.0	20.0	0.00	20.0	49.9
	10.0	20.0	10.0	10.0	82.3
*(c)	20.0	20.0	0.00	10.0	41.4
	20.0	20.0	5.00	5.00	57.6
(d)	15.0	20.0	0.00	15.0	67.9
	15.0	20.0	10.0	5.00	100.3

23.12. La reacción siguiente es reversible y tiene un potencial de onda media de −0.349 V cuando se realiza en un electrodo gotero de mercurio en una disolución tamponada a pH 2.5:

$$O + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons R$$

Prediga el potencial de onda media a pH: (a) 1.0; (b) 3.5, y (c) 7.0.

***23.13.** Se muestra a continuación el polarograma de una disolución que es 1 × 10^{-4} M en KBr y 0.11 M en KNO_3. Explique la onda que ocurre a +0.12 V y el cambio rápido de la corriente que se inicia a unos +0.48 V. ¿Tiene aplicaciones analíticas la primera de esas ondas?



Polarograma.

23.14. Los iones sulfato pueden determinarse con un procedimiento de valoración amperométrica en el que se usa Pb^{2+} como valorante. Si el potencial de un electrodo de mercurio se ajusta a −1.00 V frente a ECS, es posible usar la corriente para monitorizar la concentración de Pb^{2+} durante la valoración. En un experimento del calibrado, se observa que la corriente límite se relaciona con la concentración de Pb^{2+}, después de la corrección del fondo y de las corrientes residuales, con la ecuación $i_l = 10c_{Pb^{2+}}$, donde i_l es la corriente límite (en μA) y $c_{Pb^{2+}}$ es la concentración de Pb^{2+} (en mM). La reacción de valoración es:

$$SO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightleftharpoons PbSO_4(s) \qquad K_{ps} = 1.6 \times 10^{-8}$$

Suponiendo que 25.00 ml de 0.025 M Na_2SO_4 se valoran con 0.040 M $Pb(NO_3)_2$, desarrolle la curva de valoración en formato de hoja de cálculo y elabore la gráfica de la corriente límite frente al volumen de valorante.

***23.15.** El plomo se determina por polarografía en un electrodo gotero de mercurio realizando medidas en 1 M HNO_3. La corriente límite en la onda de plomo(II) se mide a −0.600 V frente a ECS. La corriente residual es de 0.12 μA a dicho potencial. Se usa el método de patrones externos y se obtienen los resultados siguientes:

Concentración de Pb(II) [mM]	Corriente límite (μA)
0.50	4.37
1.00	8.67
2.00	17.49
3.00	25.75
4.00	34.35
5.50	47.10
6.50	55.70
Desconocida	12.35

Determine la concentración de plomo en la disolución desconocida y su desviación estándar.

23.16. El cadmio se determina por polarografía en el electrodo de gotero de mercurio con disoluciones que son 1 M en HCl. Se mide la corriente límite a −0.750 V frente a ECS. La corriente residual es de 0.21 μA a dicho potencial. Se aplica el método de patrones externos y se derivan los resultados siguientes:

Concentración de Cd(II) [mM]	Corriente límite (μA)
1.00	4.37
2.00	8.67
3.00	12.87
5.00	21.54
8.00	34.35
12.00	51.25
Desconocida	28.53

Determine la concentración de cadmio en la disolución desconocida y su desviación estándar.

23.17. Se realizan medidas en una onda polarográfica para determinar si el par $O + ne^- \rightleftharpoons R$ es reversible o no y, en caso afirmativo, el número de electrones n y el potencial de onda media $E_{1/2}$. Se obtienen los datos siguientes a 25 °C:

E_{ap} frente a ECS (V)	i (mA)
−0.395	0.49
−0.406	0.96
−0.415	1.48
−0.422	1.95
−0.431	2.42
−0.445	2.95

Determine si el par se comporta de manera reversible. Calcule n y $E_{1/2}$.

*23.18. ¿Por qué los métodos de redisolución son más sensibles que otros procedimientos voltamétricos?

23.19. ¿Cuál es el propósito del paso de electrodeposición en el análisis por redisolución?

23.20. **Problema de alto grado de dificultad.** Se propuso un nuevo método para la determinación de volúmenes infinitesimales (nL) mediante voltametría por redisolución anódica (W. R. Vandaveer e I. Fritsch, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 3575). En este método, un metal se deposita exhaustivamente a partir de un pequeño volumen para su medida en un electrodo, del cual se redisuelve posteriormente. El volumen de disolución V_s se relaciona con la carga total Q necesaria para redisolver el metal, mediante la ecuación

$$V_s = \frac{Q}{nFC}$$

donde n es el número de moles de electrones por mol de analito, F es el faraday y C es la concentración molar del ion metálico antes de la electrólisis.

(a) Comenzando por la ley de Faraday (véase la Ecuación 22.8), deduzca la ecuación precedente para V_s.

(b) En un experimento, el metal depositado es Ag(*s*) desde una disolución que es 8.00 mM en $AgNO_3$. La disolución se electroliza durante 30 min a un potencial de −0.700 V, frente a una capa superior de oro como pseudorreferencia. Se usa un electrodo tubular de nanobanda. Posteriormente, la plata se redisuelve del electrodo anódicamente con una velocidad de barrido lineal de 0.10 V/s. La tabla adjunta corresponde a los resultados de redisolución anódica idealizados. Por integración, determine la carga total necesaria para separar la plata del electrodo tubular. Puede hacerlo con una integración manual mediante la regla de Simpson o consultar *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, Capítulo 11, para realizarlo con Excel. A partir de la carga, determine el volumen de la disolución desde el cual se depositó la plata.

Potencial (V)	Corriente (nA)	Potencial (V)	Corriente (nA)
−0.50	0.000	−0.123	−1.10
−0.45	−0.001	−0.115	−1.00
−0.40	−0.02	−0.10	−0.80
−0.30	−0.10	−0.09	−0.65
−0.25	−0.20	−0.08	−0.52
−0.22	−0.30	−0.065	−0.37
−0.20	−0.44	−0.05	−0.22
−0.18	−0.67	−0.025	−0.12
−0.175	−0.80	0.00	−0.05
−0.168	−1.00	0.05	−0.03
−0.16	−1.18	0.10	−0.02
−0.15	−1.34	0.15	−0.005
−0.135	−1.28		

(c) ¿Puede sugerir algún experimento para demostrar si todos los Ag^+ se reducen a Ag(*s*) en la etapa de deposición?

(d) ¿Importaría que la gota no tuviera forma hemisférica? ¿Por qué sí o no?

(e) Describa un método alternativo para comprobar el método propuesto.

PARTE V

Análisis espectroquímico

CAPÍTULO 24

Introducción a los métodos espectroquímicos

Esta imagen compuesta de un grupo de manchas solares se obtuvo con el telescopio solar Dunn, del Sacramento Peak Observatory, Nuevo Mexico, el 29 de marzo de 2001. La porción inferior consta de cuatro fragmentos tomados a una longitud de onda de 393.4 nm, y la porción superior, a 430.4 nm. La imagen de la parte inferior corresponde a la concentración de iones calcio, así la intensidad del color es proporcional a la cantidad de esos iones en la mancha solar. La imagen superior muestra la presencia de la molécula CH. El empleo de datos como éstos permite determinar la localización y abundancia de casi cualquier especie química en el Universo observable. La Tierra cabría en una gran mancha solar negra del extremo superior iquierdo de cada una de las imágenes compuestas.

Superficie de la tierra

M. Sigwarth, J. Elrod, K.S. Balasubramaniam, S. Fletcher / NSO / AURA / NSF

Las medidas basadas en la luz y otras formas de radiación electromagnética se utilizan mucho en química analítica. Las interacciones de la radiación con la materia son el tema de la ciencia denominada ***espectroscopia****. Los métodos analíticos espectroscópicos se fundamentan en medir la cantidad de radiación que producen o absorben las especies moleculares o atómicas de interés*[1]*. Es posible clasificar los métodos espectroscópicos según la región del espectro electromagnético utilizado para la medida. Las regiones del espectro que se han utilizado abarcan los rayos gamma, rayos X, radiación ultravioleta (UV), radiación infrarroja (IR), microondas y radiofrecuencias (RF). De hecho, el uso actual del término espectroscopia amplía su significado para incluir técnicas que ni siquiera abarcan la radiación electromagnética, como las espectroscopias acústica, de masas y de electrones.*

La espectroscopia ha tenido una función vital en el desarrollo de la teoría atómica moderna. Además, los ***métodos espectroquímicos*** *se han convertido quizás en las herramientas más empleadas para dilucidar la estructura molecular y para la determinación cuantitativa y cualitativa de compuestos orgánicos e inorgánicos.*

◄ Otros tipos de radiación electromagnética de utilidad analítica son los rayos gamma (γ), rayos X, microondas y radiofrecuencias. Son métodos espectroscópicos ópticos los de radiaciones UV, visibles o IR.

En este capítulo se analizan los principios necesarios para entender las medidas realizadas con la radiación electromagnética, en particular las de absorción de radiaciones UV, visible e IR. Se hace hincapié en la naturaleza de la radiación electromagnética y su interacción con la materia. Los cuatro capítulos siguientes se dedican a los instrumentos espectroscópicos (Capítulo 25), espectroscopia de absorción molecular (26), espectroscopia de fluorescencia molecular (27) y espectroscopia atómica (28).

---

[1] Véanse, para estudio adicional, F. Settle (ed.), *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Secciones III y IV. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997; J. D. Ingle Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988; E. J. Motban, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2.ª ed., P. J. Elving, E. J. Meehan e I.M. Kolthoff (eds.), Parte I, Vol. 7, Capítulos 1-3. Nueva York: Wiley, 1981; J. E. Crooks, *The Spectrum in Chemistry*. Nueva York: Academic Press, 1978.



Por cortesía de los archivos del California Institute of Technology

Richard P. Feynman (1918-1988) fue uno de los científicos más reconocidos y renombrados del siglo XX. Le fue otorgado el Premio Nobel de Física en 1965 por su función en el desarrollo de la electrodinámica cuántica. Además de sus muchas y variadas contribuciones científicas, fue un hábil maestro y sus ponencias y libros tuvieron influencia considerable en la docencia de la física y de las ciencias en general.

▶ *Ahora sabemos cómo se comportan los electrones y fotones. ¿Pero cómo decirlo? Si digo que se comportan como partículas, doy una impresión errónea; también lo hago al decir que se comportan como ondas. En realidad, se comportan en su propia e inimitable forma, que técnicamente podría denominarse forma mecánica cuántica. Se comportan de una manera que no se parece a nada que hayamos visto antes.*—R. P. Feynman[2].

24A PROPIEDADES DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

La **radiación electromagnética** es una forma de energía que se transmite por el espacio a enorme velocidad. Se denomina **luz** a la radiación electromagnética en las regiones del UV/visible, y en ocasionesde la región IR, si bien el sentido estricto del término abarca sólo la radiación visible. La radiación electromagnética puede describirse como una onda con propiedades de longitud de onda, frecuencia, velocidad y amplitud. En contraste con las ondas sonoras, la luz no requiere un medio de soporte para su transmisión, de modo que se propaga fácilmente en el vacío. Además, viaja a una velocidad casi un millón de veces mayor que la del sonido.

El modelo de onda no explica fenómenos relacionados con absorción y emisión de la energía radiante. En relación con estos procesos, se puede considerar a la radiación electromagnética como paquetes discretos de energía o partículas, llamados **fotones** o **cuantos**. Estas dos consideraciones de la radiación como partículas y ondas no son excluyentes entre sí, sino más bien complementarias. De hecho, la energía de un fotón es directamente proporcional a su frecuencia, como se analizará más adelante. De manera similar, esta dualidad se aplica al flujo de electrones, protones y otras partículas elementales, que pueden producir efectos de interferencia y difracción habitualmente relacionados con el comportamiento de las ondas.

24A.1. Propiedades de las ondas

Para el estudio de fenómenos como la reflexión, refracción, interferencia y difracción, la radiación electromagnética puede presentarse como ondas consistentes en campos eléctricos y magnéticos que oscilan de manera perpendicular, como se muestra en la Figura 24.1a. El campo eléctrico de una onda sinusoidal de una sola frecuencia en el espacio y tiempo se ilustra en la Figura 24.1b. Aquí, el campo eléctrico se representa como un vector, cuya longitud es proporcional a la fuerza del campo. El eje x de esta gráfica es el tiempo para el paso de la radiación por un punto fijo en el espacio o la distancia para un tiempo fijo. Note que la dirección en la cual oscila el campo es perpendicular a la dirección de propagación de la radiación.

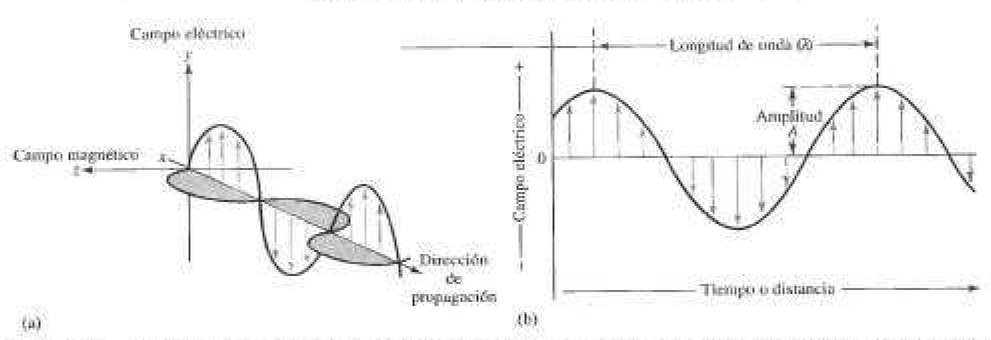


Figura 24.1. Naturaleza de una onda de un haz de radiación electromagnética de una sola frecuencia. En (a), se muestra una onda polarizada plana que se propaga en el eje x. El campo eléctrico oscila en un plano perpendicular al magnético. Si la radiación no estuviera polarizada, se vería un componente del campo eléctrico en todos los planos. En (b), se muestran únicamente las oscilaciones del campo eléctrico. La amplitud de la onda es la longitud del vector del campo eléctrico en el punto máximo de la onda, mientras que la longitud de onda es la distancia entre dos puntos máximos sucesivos.

[2] R. P. Feynman, *The Character of Physical Law*, p. 122. Nueva York: Random House, 1994.

TABLA 24.1

Unidades de longitud de onda para algunas regiones del espectro

Región	Unidad	Definición
Rayos X	Angstrom (Å)	10^{-10} m
Radiación UV/visible	Nanómetro (nm)	10^{-9} m
Radiación infrarroja	Micrómetro o micra (μm)	10^{-6} m

Características de la onda

En la Figura 24.1b se muestra la **amplitud** de la onda sinusoidal y se define la longitud de onda. El tiempo en segundos necesario para el paso de máximos o mínimos sucesivos por un punto fijo en el espacio se llama **periodo**, p, de la radiación. La **frecuencia**, ν, es el número de oscilaciones del vector del campo eléctrico por unidad de tiempo y equivale a $1/p$.

La frecuencia de una onda luminosa o de cualquier onda de radiación electromagnética está determinada por la fuente que la emite y se mantiene constante independientemente del medio que atraviese. Por el contrario, la **velocidad**, v, de la onda en un medio depende tanto del medio como de la frecuencia. La **longitud de onda**, λ, es la distancia lineal entre máximos o mínimos sucesivos de una onda, como se muestra en la Figura 24.1b. El producto de la frecuencia (en ciclos por segundo) por la longitud de onda (en distancia lineal) proporciona la velocidad de la onda, en distancia por unidad de tiempo (cm s^{-1} o m s^{-1}), como lo indica la Ecuación 24.1. Note que la velocidad y la longitud de onda dependen del medio.

$$v = \nu\lambda \tag{24.1}$$

Las unidades de longitud de onda para distintas regiones del espectro se enumeran en la Tabla 24.1.

Velocidad de la luz

La luz viaja a su velocidad máxima en el vacío. Esta velocidad, que se representa por el símbolo especial c, es 2.99792×10^{8} m s^{-1}. La velocidad de la luz en el aire es apenas un 0.03% menor que en el vacío. Así pues, en el vacío o en el aire, la Ecuación 24.1 puede redondearse a

$$c = \nu\lambda = 3.00 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1} = 3.00 \times 10^{10}\ \text{cm s}^{-1} \tag{24.2}$$

En un medio que contiene materia, la luz viaja a una velocidad menor que c, debido a la interacción del campo electromagnético con los electrones de los átomos o moléculas de ese medio. La frecuencia de la radiación es constante, de modo que la longitud de onda debe reducirse cuando la luz pasa del vacío a un medio que contiene materia (véase la Ecuación 24.2). Este efecto se ilustra en la Figura 24.2 para un haz de radiación visible. Observe que el efecto puede ser muy considerable.

El **número de onda**, $\bar{\nu}$, es otra manera de describir la radiación electromagnética. Se define como el número de ondas por centímetro y es igual a $1/\lambda$. Por definición, en $\bar{\nu}$ se usa cm^{-1} como unidad.

EJEMPLO 24.1

Calcule el número de onda de un haz de radiación infrarroja con longitud de onda de 5.00 μm.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{5.00\ \mu\text{m} \times 10^{-4}\ \text{cm}/\mu\text{m}} = 2000\ \text{cm}^{-1}$$

La **amplitud** de una onda electromagnética es una cantidad vectorial con la que se mide la fuerza del campo eléctrico o magnético en un punto máximo de la onda.

El **periodo** de una onda electromagnética es el tiempo en segundos necesario para que máximos o mínimos sucesivos crucen un punto en el espacio.

La **frecuencia** de una onda electromagnética es el número de oscilaciones que ocurren en 1 s.

La unidad de frecuencia es el **hertzio** (Hz), que corresponde a un ciclo por segundo. En otras palabras, 1 Hz = 1 s^{-1}. La frecuencia de un haz de radiación electromagnética no cambia a su paso por medios distintos.

◄ La velocidad y longitud de onda de la radiación disminuyen al paso de esta última desde el vacío o el aire a medios más densos. La frecuencia permanece constante.

◄ Note en la Ecuación 24.1 que v (distancia/tiempo) = ν (ondas/tiempo) × λ (distancia/onda).

◄ Hasta tres cifras significativas, la Ecuación 24.2 es igualmente aplicable en el aire o el vacío.

El **índice refractivo** η de un medio es una medida de la magnitud de la interacción de la radiación electromagnética con el medio por el que pasa. Se define como $\eta = c/v$. Así, como ejemplo, el índice refractivo del agua a la temperatura ambiente es 1.33, lo que significa que la radiación cruza el agua con velocidad de c/1.33, o sea, 2.26×10^{10} cm s^{-1}. En otras palabras, la luz viaja 1.33 veces más despacio en el agua que en el vacío. La velocidad y longitud de onda de la radiación se vuelven proporcionalmente inferiores conforme la radiación pasa del vacío o el aire a un medio más denso, mientras que su frecuencia permanece constante.

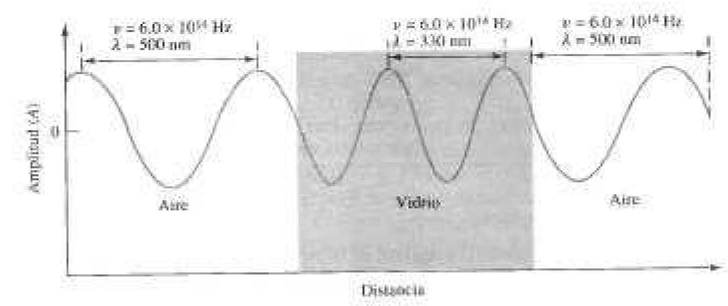


Figura 24.2. Cambio de la longitud de onda al paso de la radiación desde el aire a un medio denso y de nuevo al aire. Note que la longitud de onda se acorta en casi 200 nm, más de un 30%, cuando pasa al vidrio, mientras que ocurre un cambio inverso cuando entra de nuevo en el aire.

El **número de onda**, $\bar{\nu}$, en cm^{-1} (Kayser) se emplea frecuentemente para describir la radiación infrarroja. La parte con mayor utilidad del espectro infrarrojo para la detección y determinación de especies orgánicas es el intervalo 2.5-15 μm, que corresponde al intervalo de número de onda 4000-667 cm^{-1}. El número de onda de un haz de radiación electromagnética es directamente proporcional a su energía y, por tanto, a su frecuencia.

Potencia e intensidad de la radiación.

La **potencia** P de la radiación en vatios (W) es la energía de un haz que llega a un área dada por unidad de tiempo. La **intensidad** es la potencia de la radiación por unidad de ángulo sólido[5]. Ambas cantidades son proporcionales al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico (véase la Figura 24.1b). Sin que sea correcto en sentido estricto, es frecuente que estos dos términos se usen indistintamente.

24A.2. Naturaleza de las partículas de la luz: fotones

En muchos tipos de interacciones de la radiación con la materia, es de utilidad considerar la luz como fotones o cuantos. Es posible relacionar la energía de un fotón con su longitud de onda, frecuencia y número de onda, mediante la ecuación

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \qquad (24.3)$$

Un **fotón** es una partícula de radiación electromagnética con masa cero y energía $h\nu$.

La Ecuación 24.3 proporciona la energía de la radiación en unidades SI de joules, donde un **joule** (J) es el trabajo que realiza una fuerza de un newton (N) al actuar en una distancia de 1 m.

donde h es la constante de Planck (6.63×10^{-34} J s). Note que el número de onda y la frecuencia, en contraste con la longitud de onda, son directamente proporcionales a la energía fotónica. La longitud de onda guarda relación proporcional inversa con la energía. La potencia de un haz de radiación es directamente proporcional al número de fotones por segundo.

► La frecuencia y el número de onda son proporcionales a la energía del fotón.

► En ocasiones, se habla de una «mol de fotones», que equivale a 6.022×10^{23} paquetes de radiación de una longitud de onda dada. La energía de una mol de fotones con longitud de onda de 5.00 μm es por tanto 6.022×10^{23} fotones/mol de fotones $\times 3.98 \times 10^{-20}$ J/fotón = 24.0 kJ/mol de fotones.

EJEMPLO 24.2

Calcule la energía (en J) del fotón de la radiación descrita en el Ejemplo 24.1. Al aplicar la Ecuación 24.3, se obtiene

$$E = hc\bar{\nu} = 6.63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \cancel{s} \times 3.00 \times 10^{10}\ \frac{\cancel{cm}}{\cancel{s}} \times 2000\ \cancel{cm}^{-1}$$
$$= 3.98 \times 10^{-20}\ \text{J}$$

[5] El ángulo sólido es la dispersión tridimensional en el vértice de un cono medido como el área que intercepta el cono en una esfera cuyo centro está en el vértice. El ángulo se mide en estereorradianes (sr).

24B INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA

Los tipos más interesantes de interacciones en espectroscopia abarcan transiciones entre diversos niveles de energía de especies químicas. Otros tipos de interreacciones como la reflexión, refracción, dispersión elástica, interferencia y difracción, están más relacionados con las propiedades generales de la materia, no con los niveles de energía de moléculas o átomos específicos. Aunque estas interacciones también son interesantes en espectroscopia, aquí se analizarán las interacciones con transiciones de niveles de energía. Los tipos específicos de interacciones observados dependen en gran parte de la energía de la radiación utilizada y del modo de detección.

TABLA 24.2

Regiones del espectro UV, visible e IR

Región	Intervalo de longitudes de onda
UV	180-380 nm
Visible	380-780 nm
IRcercano	0.78-2.5 μm
IRmedio	2.5-50 μm

◀ Es posible recordar el orden de los colores en el espectro con la regla nemotécnica **RA AVA IV** (**R**ojo, **A**naranjado, **A**marillo, **V**erde, **A**zul, **Í**ndigo y **V**ioleta).

La **región visible** del espectro abarca de manera aproximada el intervalo 400-700 nm.

24B.1. Espectro electromagnético

El espectro electromagnético abarca un amplio intervalo de energías (frecuencias) y, por tanto, de longitudes de onda (Tabla 24.2). Las frecuencias útiles varían de $>10^{19}$ Hz (rayos γ) hasta 10^7 Hz (ondas de radiofrecuencia). Por ejemplo, un fotón de rayos X ($\nu = 3 \times 10^{18}$ Hz, $\lambda = 10^{-10}$ m) tiene casi 10 000 veces más energía que otro emitido por una bombilla o foco ordinario ($\nu \approx 3 \times 10^{14}$ Hz, $\lambda \sim 10^{-6}$ m) y 10^{15} veces más energía que un fotón de radiofrecuencia ($\nu \approx 3 \times 10^3$ Hz, $\lambda = 10^5$ m).

Las principales divisiones del espectro se muestran en la lámina de color en la cubierta de este texto. Note que la porción visible, a la que responde la vista humana, es apenas una diminuta porción del espectro. Tipos tan distintos de radiación como los rayos gamma (γ) o las ondas de radiofrecuencia se diferencian de la luz visible sólo en la energía (frecuencia) de sus fotones.

La Figura 24.3 muestra las regiones del espectro electromagnético utilizadas en los análisis espectroscópicos. También se ilustran los tipos de transiciones atómicas y moleculares que resultan de las interacciones de la radiación con la muestra. Note

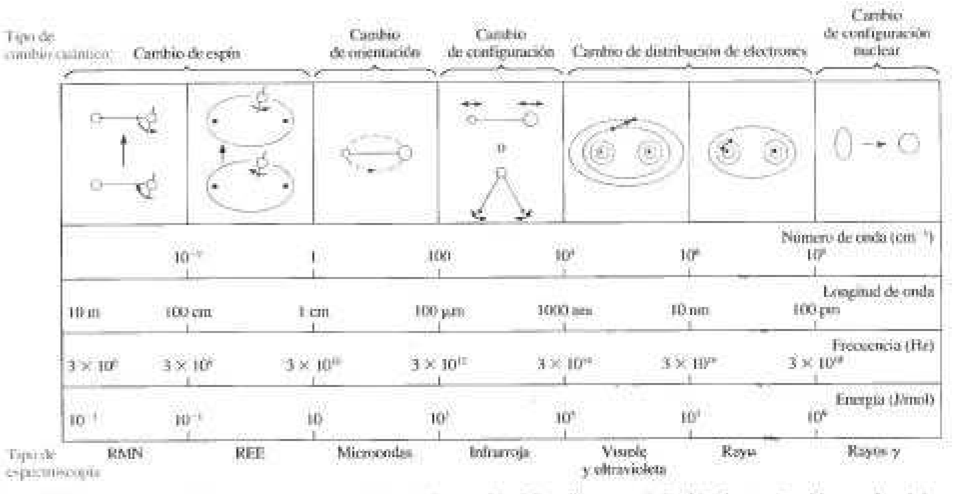


Figura 24.3. Regiones del espectro electromagnético. La interacción del analito con la radiación electromagnética puede originar los tipos de cambios mostrados aquí. Advierta que las modificaciones de la distribución depelectrones ocurren en la región UV/visible. El número de onda, longitud de onda, frecuencia y energía son características que describenvla radiación electromagnética. RMN = resonancia magnética nuclear, REE = resonancia de espín de electrones.

Los métodos ópticos son las técnicas espectroscópicas basadas en las radiaciones ultravioleta, visibles e infrarrojas.

que la radiación de baja energía utilizada en la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) y la espectroscopia de resonancia de espín de electrones (REE) origina cambios mínimos, como los de espín, mientras que la radiación de alta energía aplicada en espectroscopia de rayos γ puede generar efectos mucho mayores, como los de configuración nuclear.

Tome nota de que los métodos espectroquímicos en los que se emplea no sólo la luz visible, sino también la ultravioleta e infrarroja, se llaman **métodos ópticos** pese a que el ojo humano no es sensible a los dos últimos tipos de radiación mencionados. Este término un tanto ambiguo resulta de las muchas características comunes a los instrumentos para las tres regiones espectrales y de las similitudes en la forma de considerar las interacciones de esos tres tipos de radiación con la materia.

24B.2. Medidas espectroscópicas

Los espectroscopistas emplean la interacción de la radiación con la materia para obtener información sobre las muestras. Diversos elementos químicos se descubrieron mediante espectroscopia (Recuadro 24.1). Habitualmente la muestra se estimula en cierto modo al aplicar energía en la forma de calor, energía eléctrica, luz, partículas o una reacción química. Antes de la aplicación del estímulo, el analito está predominantemente en su estado de energía más bajo, o **estado fundamental**. Posteriormente, el estímulo hace que alguna especie del analito experimente una transición a un estado de mayor energía o **estado excitado**. Se obtiene información sobre el analito al medir la radiación electromagnética emitida conforme regresa al estado fundamental o al cuantificar la radiación electromagnética que se absorbe como resultado de la excitación.

Un ejemplo común de **quimioluminiscencia** es la luz que emite una luciérnaga. En este insecto, la enzima luciferasa cataliza la reacción de fosforilación oxidativa de la luciferina con el adenosintrifosfato para que se produzcan oxiluciferina, dióxido de carbono, adenosinmonofostato y luz. La quimioluminiscencia en la que participan una reacción biológica o enzima suele llamarse **bioluminiscencia**. Las famosas light stick o barras de plástico luminosas es otra forma muy conocida de quimioluminiscencia.

La Figura 24.4 ilustra los procesos relacionados con la espectroscopia de emisión y quimioluminiscencia. Aquí, el analito se estimula con calor, energía eléctrica o una reacción química. La **espectroscopia de emisión** suele abarcar métodos en los que el estímulo es el calor o energía eléctrica, mientras que la **espectroscopia de quimioluminiscencia** se basa en la excitación del analito con una reacción química. En

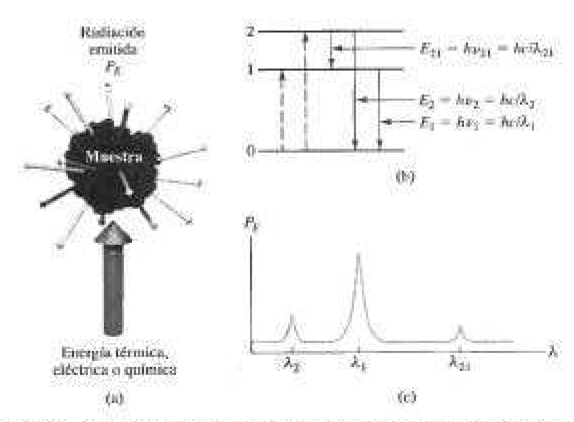


Figura 24.4. Procesos de emisión o quimioluminiscencia. En (a), la muestra se excita con la aplicación de energía térmica, eléctrica o química. En estos procesos no participa energía radiante y, por tanto, se llaman procesos no radiantes. En el diagrama de nivel de energía de (b), las líneas de guiones con flecha hacia arriba simbolizan procesos de excitación no radiantes, mientras que las líneas continuas con flecha hacia abajo indican que el analito pierde su energía, con la emisión de un fotón. En (c), el espectro resultante se muestra como una medida de la energía radiante emitida, P_E, en función de la longitud de onda, λ.

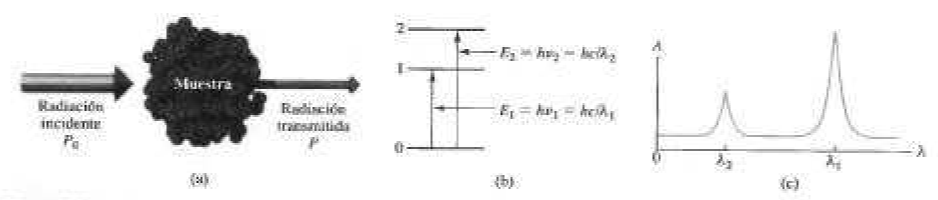


Figura 24.5. Métodos de absorción. La radiación de la energía radiante incidente P_0 puede ser absorbida por el analito, lo que produce la transmisión de un haz de menor energía radiante, P. Para que pueda ocurrir la absorción, la energía del haz incidente debe corresponder a una de las diferencias de energía que se muestran en (b). El espectro de absorción resultante aparece en (c).

ambas técnicas, la medida de la energía radiante emitida conforme el analito vuelve al estado fundamental aporta información sobre su identidad y concentración. Los resultados de estas medidas suelen expresarse gráficamente con un **espectro**, que es una gráfica de la radiación emitida en función de la frecuencia o longitud de onda.

Son varios los procesos posibles cuando se estimula la muestra con la aplicación de una fuente externa de radiación electromagnética. Por ejemplo, puede darse la dispersión o reflexión de la radiación. Lo importante es que una parte de la radiación incidente se puede absorber y por tanto estimular una parte de la especie del analito a un estado excitado, como muestra la Figura 24.5. En la **espectroscopia de absorción**, se mide la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda, lo que proporciona información cuantitativa y cualitativa sobre la muestra. En la **espectroscopia de fotoluminiscencia** (Figura 24.6), lo que se cuantifica es la emisión de fotones después de la absorción. Las formas más importantes de fotoluminiscencia con fines analíticos corresponden a la **espectroscopia de fluorescencia** y **de fosforescencia**.

En esta sección atención se enfocará en la espectroscopia de absorción en la región UV/visible del espectro, en virtud de su amplia utilización en química, biología, medicina forense, ingeniería, agricultura, química clínica y muchos otros campos. Note que los procesos ilustrados en las Figuras 24.4 a 24.6 pueden ocurrir en

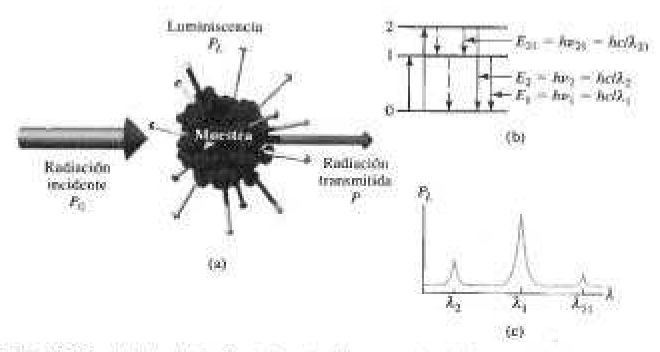


Figura 24.6. Métodos de fotoluminiscencia (fluorescencia y fosforescencia). La fluorescencia y fosforescencia resultan de la absorción de radiación electromagnética seguida de disipación de la energía por emisión de radiación (a). La absorción puede causar en (b) la excitación del analito a los estados energéticos 1 o 2. Una vez excitado, el exceso de energía puede perderse por emisión de un fotón (luminiscencia, que se muestra como línea continua) o por procesos no radiantes (líneas discontinuas). La emisión ocurre en todas las direcciones, y las longitudes de onda emitidas (c) corresponden a las diferencias de energía entre los niveles de energía. La distinción principal entre la fluorescencia y la fosforescencia es la escala de tiempo de la emisión, ya que la fluorescencia se emite más rápido que la fosforescencia.

cualquier región del espectro electromagnético; los niveles de energía diferentes pueden ser nucleares, electrónicos, de vibración o de espín.

RECUADRO 24.1

La espectroscopia y el descubrimiento de los elementos químicos

La era moderna de la espectroscopia se inicia con la observación del espectro solar por Isaac Newton en 1672. En su experimento, los rayos solares pasaban por un pequeño orificio hacia un cuarto oscuro, llegaban a un prisma y se dispersaban en los colores del espectro. La primera descripción de las características espectrales, más allá de la simple observación de los colores, se atribuye a Wollaston en 1802, quien observó líneas oscuras en una imagen fotográfica del espectro solar. Esas líneas, además de otras 500, que se muestran en el espectro solar de la Figura 24R.1, recibieron más adelante una descripción detallada de Fraunhofer. Según sus observaciones, en 1817, Fraunhofer asignó letras a las líneas más prominentes, empezando con «A» en el extremo rojo del espectro.

Pero correspondió a Gustav Kirchhoff y Robert Wilhelm Bunsen, en 1859 y 1860, explicar el origen de las líneas de Fraunhofer. Bunsen había inventado unos cuantos años antes su famoso mechero (Figura 24R.2), con el que se lograron hacer observaciones espectrales de fenómenos de emisión y absorción en una llama casi transparente. Kirchhoff llegó a la conclusión de que las líneas «D» de Fraunhofer se debían al sodio de la atmósfera solar, y las líneas «A» y «B», al potasio. Todavía se llama líneas «D» del sodio a las de emisión de sodio. A ellas se debe el típico color amarillo que se observa en llamas que contienen sodio o en lámparas de vapor de sodio. La ausencia de litio en el espectro solar hizo que Kirchhoff llegara a la conclusión de que este elemento era escaso en el Sol. Durante estos estudios, Kirchhoff también desarrolló sus famosas leyes sobre la absorción y emisión de luz de los cuerpos e interfases. Junto con Bunsen, Kirchhoff observó que los diferentes elementos proporcionaban distintos colores a las llamas y producían espectros con bandas o líneas de diferentes colores. Así pues, se atribuye a Kirchhoff y Bunsen el descubrimiento del uso de la espectroscopia en los análisis químicos. Pronto se le encontraron muchas utilidades prácticas, incluido el descubrimiento de nuevos elementos. En 1860, se descubrieron el cesio y rubidio, seguidos en 1861 del talio y en 1864 del indio. Estaba claro que se había iniciado la era del análisis espectroscópico.

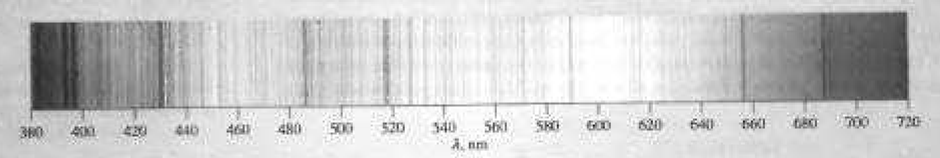


Figura 24R.1. El espectro solar. Las líneas verticales oscuras son las líneas de Fraunhofer. Vea en la lámina 17 una versión a todo color del espectro. Las imágenes son creación del Dr. Donald Mickey, del University of Hawai Institute for Astronomy, a partir de datos espectrales del National Solar Observatory. Los datos NSOS/Kitt Peak FTS aquí utilizados fueron producidos por NSF/NOAO.

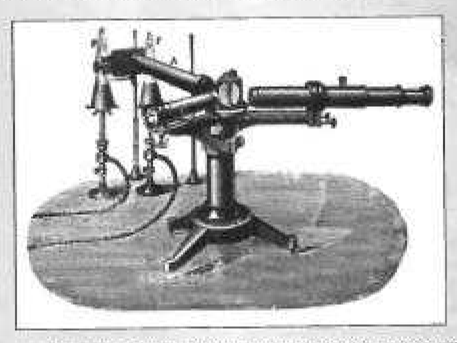


Figura 24R.2. Mechero de Bunsen del mismo tipo que los empleados en los primeros estudios espectroscópicos con un espectroscopio de prisma como el que utilizó Kirchhoff. (Tomado de H. Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*. Stuttgart, Alemania: S. Hirzel Verlag GmbH & Co., 1900.)

24C ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN

Cada especie molecular puede absorber sus propias frecuencias características de radiación electromagnética, como se ilustra en la Figura 24.5. Este proceso transfiere energía a la molécula y disminuye la intensidad de la radiación electromagnética incidente. Así pues, la absorción de la radiación **atenúa** el haz en concordancia con la ley de absorción que se describe a continuación.

En espectroscopia, **atenuar** significa disminuir la energía por unidad de área de un haz de radiación. En términos del modelo fotónico, atenuar equivale a reducir el número de fotones por segundo del haz.

24C.1. Proceso de absorción

La ley de absorción, también llamada **ley de Beer-Lambert** o simplemente **ley de Beer**, indica cuantitativamente la forma en que el grado de atenuación depende de la concentración de las moléculas absorbentes y de la longitud del trayecto en el que ocurre la absorción. Cuando la luz atraviesa un medio que contienen un analito absorbente, disminuye su intensidad como consecuenciade la excitación del analito. Cuanto más largo sea el medio por el que pasa la luz (longitud del trayecto de la luz), en el caso de una solución del analito de concentración dada, existirán más moléculas o átomos absorbentes en el trayecto y, por tanto, mayor será la atenuación. Además, para una longitud de trayecto dada de la luz, cuanto mayor sea la concentración de los átomos o moléculas absorbentes, tanto mayor será la atenuación.

En la Figura 24.7 se ilustra la atenuación de un haz paralelo de **radiación monocromática** a su paso por una solución absorbente con un grosor de b cm y concentración de c mol/L. Debido a las interacciones de los fotones con las partículas absorbentes (recuerde la Figura 24.5), la fuerza radiante del haz se reduce de P_0 a P. La **transmitancia** T de la solución es la fracción de radiación incidente que se trasmite en la solución, como se muestra en la Ecuación 24.4. Es frecuente que se exprese como un porcentaje, denominado **porcentaje de transmitancia**.

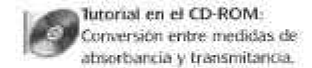
La expresión **radiación monocromática** se refiere a la radiación de un solo color, es decir, de una sola longitud de onda o frecuencia. En la práctica, es casi imposible producir luz de un solo color. Los problemas prácticos relacionados con la generación de radiación monocromática se estudian en el Capítulo 25.

$$T = P/P_0 \tag{24.4}$$

◀ Porcentaje de transmitancia = $\%T = \frac{P}{P_0} \times 100\%$.

Absorbancia

La absorbancia A de una solución se relaciona con la transmitancia de manera logarítmica, como lo indica la Ecuación 24.5. Obsérvese que se reduce la transmitancia a medida que aumenta la absorbancia de la solución. La relación entre estos dos parámetros se ilustra con la hoja de cálculo de conversión que aparece en la Figura 24.8. Las escalas en los primeros instrumentos eran lineales en transmitancia; los instru-


Tutorial en el CD-ROM: Conversión entre medidas de absorbancia y transmitancia.

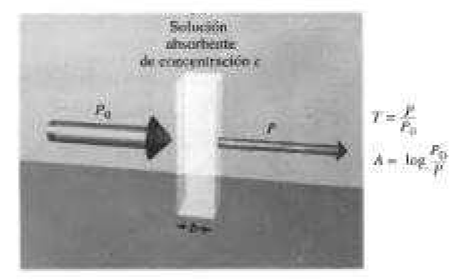


Figura 24.7. Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente. La flecha más gruesa del haz incidente significa que la energía radiante es mayor que la que transmite la solución. La longitud de trayecto que atraviesa el rayo en la solución absorbente es b, y la concentración es c.

	A	B	C	D	E
1	**Cálculo de la absorbancia con la transmitancia**				
2	T	%T	A	A	
3	0.001	0.1	3.000	3.000	
4	0.010	1.0	2.000	2.000	
5	0.050	5.0	1.301	1.301	
6	0.075	7.5	1.125	1.125	
7	0.100	10.0	1.000	1.000	
8	0.200	20.0	0.699	0.699	
9	0.300	30.0	0.523	0.523	
10	0.400	40.0	0.398	0.398	
11	0.500	50.0	0.301	0.301	
12	0.600	60.0	0.222	0.222	
13	0.700	70.0	0.155	0.155	
14	0.800	80.0	0.097	0.097	
15	0.900	90.0	0.046	0.046	
16	1.000	100.0	0.000	0.000	
17					
18	**Documentación de la hoja de cálculo**				
19	Celda B3=100*A3				
20	Celda C3=-LOG10(A3)				
21	Celda D3=2-LOG10(B3)				

Figura 24.8. Hoja de cálculo de conversión que relaciona la transmitancia T, el porcentaje de transmitancia $\%T$ y la absorbancia A. Se escriben en las celdas A3 a A16 los datos de transmitancia que se convertirán. El porcentaje de transmitancia se calcula en la celda B3 con la fórmula que aparece en la celda A19 de la sección de documentación. Esta fórmula se copia en las celdas B4-B16. La absorbancia se calcula a partir de $-\log T$ en las celdas C3-C16 y de $2 - \log \%T$ en las celdas D3-D16. Las fórmulas de la primera celda en las columnas C y D se muestran en las celdas A20 y A21.

mentos modernos tienen escalas de absorbancia lineales o un computador que calcula la absorbancia a partir de las medidas.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \tag{24.5}$$

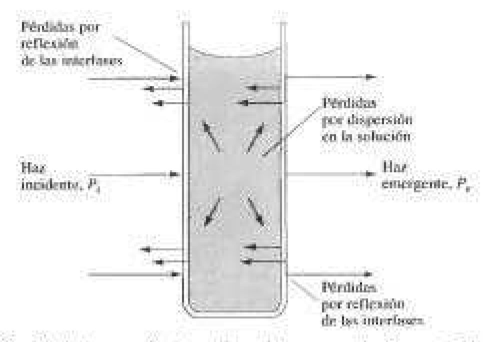


Figura 24.9. Pérdidas por reflexión y dispersión en una solución contenida en una celda de vidrio típica. Las pérdidas por reflexión son posibles en todos los límites que separan materiales distintos. En este ejemplo, la luz cruza los siguientes límites, llamados interfases: aire-vidrio, vidrio-solución, solución-vidrio y vidrio-aire.

Medición de la transmitancia y absorbancia

Normalmente, la transmitancia y absorbancia, según se definen en las Ecuaciones 24.4 y 24.5, y se ilustran en la Figura 24.7, no son susceptibles de medida como se muestran, ya que la solución que se estudia debe mantenerse en algún tipo de recipiente (celda o cubeta). En las paredes de la celda son posibles las pérdidas por reflexión y dispersión, como lo muestra la Figura 24.9, y pueden ser considerables. Por ejemplo, casi el 8.5% de un haz de luz amarilla se pierde por reflexión a su paso por una celda de vidrio. La luz también puede dispersarse en todas las direcciones desde la superficie de moléculas o partículas grandes (como el polvo) en el disolvente y causar la atenuación adicional del haz a su paso por la solución.

La compensación de estos efectos requiere comparar la energía de un haz que se transmite por una celda que contiene la solución del analito con la energía de un haz que cruce una celda idéntica que sólo contiene el disolvente o un blanco. Así, se obtiene una absorbancia experimental, que se aproxima mucho a la absorbancia verdadera de la solución, es decir:

$$A = \log \frac{P_0}{P} \approx \log \frac{P_{\text{solvente}}}{P_{\text{solución}}} \tag{24.6}$$

Los términos P_0 y P se utilizarán en lo sucesivo para referirse a la energía de un haz que ha cruzado celdas que contienen el blanco (solvente) y el analito, respectivamente.

Ley de Beer

Según la ley de Beer, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente c y a la longitud de trayecto b del medio de absorción, como se expresa en la Ecuación 24.7:

$$A = \log (P_0/P) = abc \tag{24.7}$$

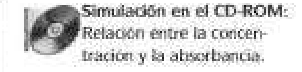
Aquí, a es la constante de proporcionalidad llamada **absortividad**. Dado que la absorbancia es una cantidad sin unidades la absortividad debe tener unidades que eliminen a las de b y c. Por ejemplo, si c tiene como unidades g L^{-1}, y b tiene cm, la absortividad posee las unidades L g^{-1} cm^{-1}.

◄ La absortividad molar de una especie en el punto máximo de absorción es característica de la especie. La absortividad molar máxima o pico de muchos compuestos orgánicos varía desde 10 o menos hasta 10 000 o más. Algunos complejos metálicos de transición tienen absortividad molar de 10 000-50 000. Es aconsejable que este parámetro tenga un valor alto en el análisis cuantitativo, ya que proporciona una mayor sensibilidad analítica.

Cuando se expresa la concentración en la Ecuación 24.7 con moles por litro, y b en centímetros, la constante de proporcionalidad se llama **absortividad molar** y recibe el símbolo especial ε. Así,

$$A = \varepsilon bc \tag{24.8}$$

donde ε tiene las unidades L mol^{-1} cm^{-1}.


Simulación en el CD-ROM: Relación entre la concentración y la absorbancia.

RECUADRO 24.2

Obtención de la ley de Beer[4]

Para la obtención de la ley de Beer, se considera el bloque de materia absorbente (sólido, líquido o gas) que se muestra en la Figura 24R.3. Un haz de radiación monocromática paralela con energía P_0 llega al bloque de manera perpendicular a una superficie; después de cruzar una longitud b del materi-

(continúa)

[4] Véase formas de obtención de la ley de Beer en F. C. Strong, *Anal Chem*, **1952**, 24, 338; D. J. Swinehart, *J Chem Ed*, **1972**, 32, 333; y J. D. Ingle Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, pp. 34-35. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.

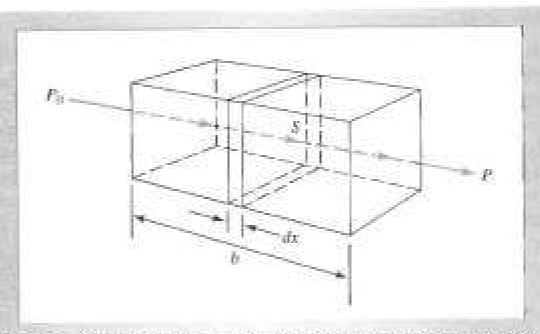


Figura 24R.3. Atenuación con energía inicial P_0 por una solución que contiene c mol/L de soluto absorbente y una longitud de trayecto de b cm ($P < P_0$).

al, que contiene n partículas absorbentes (átomos, iones o moléculas), su energía disminuye a P como resultado de la absorción. Considere ahora un corte transverso del bloque, con área S y grosor infinitesimal dx. En dicho corte, existen dn partículas absorbentes; es posible imaginar una superficie relacionada con cada partícula, en la que ocurre la captación de un fotón. En otras palabras, si un fotón llega por casualidad a una de esas áreas, ocurre su absorción inmediata. El área total proyectada de estas superficies de captación en el corte se designa con dS, de modo que la proporción del área de captación sobre el área total es dS/S. Según un promedio estadístico, esta proporción es la probabilidad de captación de fotones en el corte transverso. La energía del haz que llega al corte transverso, P_x, es proporcional al número de fotones por centímetro cuadrado y por segundo, mientras que dP_x es la cantidad eliminada por segundo en el corte transverso; así pues, la fracción absorbida es $-dP_x/P_x$, proporción que también es igual a la probabilidad promedio de captación. A este término se le asigna signo negativo para indicar la disminución de P. Así pues,

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \tag{24.9}$$

Recuerde que dS es la suma de las áreas de captación de las partículas en el corte, por lo que debe ser proporcional al número de partículas, o sea

$$dS = a\,dn \tag{24.10}$$

donde dn es el número de partículas, y a, una constante de proporcionalidad a la que se llama *corte transverso de captación*. Al combinar las Ecuaciones 24.9 y 24.10, e integrar en el intervalo de 0 a n, se obtiene

$$-\int_{P_0}^{P} \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{a\,dn}{S}$$

que, después de la integración, conduce a

$$-\ln\frac{P}{P_0} = \frac{an}{S}$$

Posteriormente, si se convierte a logaritmos en base 10 y se invierte la fracción para cambiar el signo se obtiene

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{an}{2.303\,S} \tag{24.11}$$

donde n es el número total de partículas en el bloque de la Figura 24R.3. El área de corte transverso S se expresa teniendo en cuenta el volumen del bloque V (en cm^3) y su longitud b (en cm). Así pues,

$$S = \frac{V}{b}\,cm^2$$

Al sustituir esta cantidad en la Ecuación 24.11, se obtiene

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{anb}{2.303\,V} \tag{24.12}$$

Obsérvese que n/V tiene unidades de concentración (es decir, el número de partículas por centímetro cúbico) y por tanto es fácil convertir n/V a moles por litro. Así, el número de moles viene dado por

$$\text{número de moles} = \frac{n\text{ partículas}}{6.022 \times 10^{23}\text{ partículas/mol}}$$

y c (en mol/L) viene dado por

$$c = \frac{n}{6.022 \times 10^{23}}\,\text{mol} \times \frac{1000\,\text{cm}^3\text{/L}}{V\,\text{cm}^3}$$

$$= \frac{1000\,n}{6.022 \times 10^{23}\,V}\,\text{mol/L}$$

Combinando esta relación con la Ecuación 24.12 se tiene

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6.022 \times 10^{23}\,abc}{2.303 \times 1000}$$

Por último, las constantes en esta ecuación se pueden agrupar en un solo término ε, para obtener

$$\log \frac{P_0}{P} = \varepsilon bc = A \tag{24.13}$$

que es la ley de Beer.

Términos utilizados en espectrometría de absorción

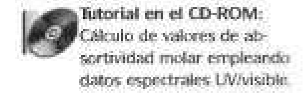
Además de los términos mencionados para describir la absorción de la energía radiante, es posible encontrarse con otros en la literatura o en instrumentación antiguos. Los términos, símbolos y definiciones de la Tabla 24.3 son los que recomiendan la American Society for Testing Materials y la American Chemical Society. La tercera columna contiene los nombres y símbolos antiguos. Es muy aconsejable utilizar una nomenclatura estandarizada para evitar ambigüedades, por lo que es conveniente aprender y utilizar los términos y símbolos recomendados, al tiempo que evitar los antiguos.

TABLA 24.3

Términos y símbolos importantes empleados en medidas de absorción

Término y símbolo*	Definición	Nombre y símbolo alternos
Energía radiante incidente (P_0)	Energía radiante incidente en la muestra en vatios	Intensidad incidente (I_0)
Energía radiante transmitida (P)	Energía radiante transmitida por la muestra	Intensidad transmitida (I)
Absorbancia (A)	$\log(P_0/P)$	Densidad óptica (D); extinción (E)
Transmitancia (T)	P/P_0	Transmisión (T)
Longitud de trayecto del haz en la muestra (b)	Longitud en la que ocurre atenuación	l, d
Absortividad (a)†	$A/(bc)$	Coeficiente de extinción (k)
Absortividad molar (ε)‡	$A/(bc)$	Coeficiente de extinción molar

* Términos que recomienda la American Chemical Society (*Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 91).
† c puede expresarse en g L^{-1} o en otras unidades de concentración especificadas; b, en cm u otras unidades de longitud.
‡ c se expresa en mol L^{-1}; b se expresa en cm.



Tutorial en el CD-ROM: Cálculo de valores de absortividad molar empleando datos espectrales UV/visible.

Aplicaciones de la ley de Beer

La ley de Beer, como se expresa en las Ecuaciones 24.6 y 24.8, puede emplearse de diversas maneras. Es posible calcular la absortividad molar de especies cuando se conoce la concentración, según se muestra en el Ejemplo 24.3. Puede emplearse el valor medido de la absorbancia para obtener la concentración si se tienen los valores de absortividad y longitud de trayecto. Sin embargo, la absortividad es en función de variables como el disolvente, la composición de la solución y temperatura. Dadas las variaciones de la absortividad según las condiciones de medida, no es aconsejable depender de valores de la literatura para trabajos cuantitativos. *Así* pues, se utiliza una solución patrón del analito en el mismo disolvente y a temperatura similar para obtener la absortividad en el momento del análisis. Lo más frecuente es recurrir a una serie de soluciones patrón del analito para preparar una curva de calibración o de trabajo, de A frente a c (véanse el Capítulo 26 y la Figura 23.6) y obtener una ecuación de regresión lineal (véase el Capítulo 8). Podría ser necesario duplicar la composición general de la solución del analito para compensar los efectos de la matriz. En ocasiones se recurre al método de adiciones estándar o de patrón (véanse las Secciones 8C.3 y 26A.4) para el mismo propósito.

EJEMPLO 24.3

Una solución que es 7.25×10^{-5} M en permanganato de potasio tiene transmitancia de 44.1% cuando se mide en una celda de 2.10 cm a una longitud de onda de 525 nm. Calcule: (a) la absorbancia de esta solución, y (b) la absortividad molar de $KMnO_4$.

(a) $A = -\log T = -\log 0.441 = -(-0.3554) = 0.355$
(b) Según la Ecuación 24.8,

$$\varepsilon = A/bc = 0.3554/(2.10 \text{ cm} \times 7.25 \times 10^{-5} \text{mol L}^{-1})$$
$$= 2.33 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Resumen de hoja de cálculo En el primer ejercicio del Capítulo 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se desarrolla una hoja de cálculo para hallar la absortividad molar del ion permanganato. Se elabora una gráfica de la absorbancia frente a la concentración de permanganato y se hace un análisis de mínimos cuadrados de la gráfica lineal. Se analizan estadísticamente los datos para calcular la incertidumbre de la absortividad molar. Además, se presentan otras hojas de cálculo para realizar calibraciones en experimentos espectrofotométricos cuantitativos y para el cálculo de concentraciones en disoluciones desconocidas.

Aplicación de la ley de Beer a mezclas

La ley de Beer también se aplica a soluciones que contienen dos o más tipos de sustancias absorbentes. Siempre y cuando no haya interacción de las diversas especies, la absorbancia total de un sistema de componentes múltiples a una sola longitud de onda es la suma de las absorbancias de todos ellos. En otras palabras:

$$A_{total} = A_1 + A_2 + \cdots + A_n = \varepsilon_1 bc_1 + \varepsilon_2 bc_2 + \cdots + \varepsilon_n bc_n \quad (24.14)$$

donde los subíndices se refieren a los componentes absorbentes 1, 2, ..., *n*.

◄ Las absorbancias son aditivas cuando las especies absorbentes no interactúan entre ellas.

24C.2. Espectros de absorción

Un **espectro de absorción** es una gráfica de la absorbancia frente a la longitud de onda, como se ilustra en la Figura 24.10. La absorbancia también podría representarse frente al número de onda o frecuencia. Muchos espectrofotómetros de barrido modernos dan directamente estos espectros. En los instrumentos antiguos, a veces se muestra la transmitancia y se producen gráficas de *T* o %*T* frente a la longitud de onda. En ocasiones se utilizan gráficas con log *A* como ordenada. El eje logarítmico origina una pérdida de de-

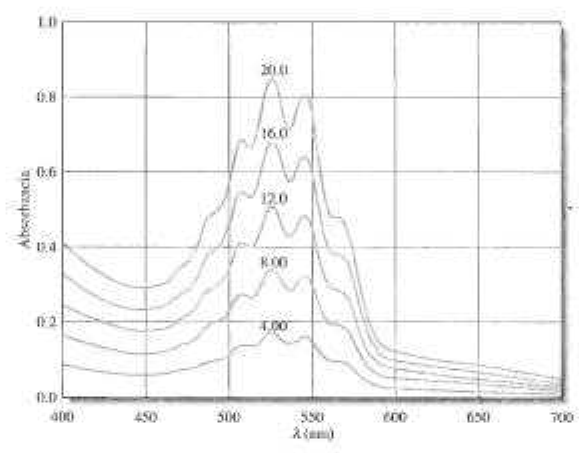


Figura 24.10. Espectros de absorción característicos del permanganato de potasio para cinco concentraciones distintas. Los números junto a las curvas indican la concentración del manganeso (ppm). La especie absorbente es el ion permanganato, MnO_4^-; la longitud de trayecto de la celda *b* es de 1.00 cm. Lana gráfica de la absorbancia a la longitud de onda máxima de 525 nm frente a la concentración del permanganato es lineal, y por tanto el absorbente obedece a la ley de Beer.

RECUADRO 24.3

¿Por qué una solución roja se ve roja?

Una solución como la de $Fe(SCN)^{2+}$ es roja no porque el complejo agregue radiación roja al disolvente, sino porque absorbe la radiación verde de la luz blanca que le llega y transmite inalterado el componente rojo (Figura 24R.4). Así pues, en una determinación colorimétrica del hierro que se basa en la formación de un complejo con tiocianato, el cambio máximo de la absorbancia con la concentración ocurre con la radiación verde; mientras que el cambio de absorbancia con la radiación roja es insignificante. En general, la radiación utilizada para un análisis colorimétrico debe ser el color complementario de la solución del analito. La tabla siguiente muestra esta relación para algunas regiones del espectro visible.

Espectro visible

Intervalo de longitudes de onda (nm)	Color de la luz absorbida	Color complementario transmitido
400-435	Violeta	Amarillo verdoso
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Azul verdoso	Anaranjado
490-500	Verde azulado	Rojo
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Amarillo verdoso	Violeta
580-595	Amarillo	Azul
595-650	Anaranjado	Azul verdoso
650-750	Rojo	Verde azulado

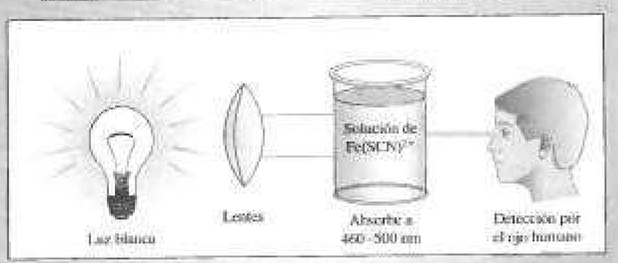


Figura 24R.4. Color de una solución. La luz blanca de una lámpara o del Sol llega a una solución de $Fe(SCN)^{2+}$. El espectro de absorción, bastante amplio, muestra absorbancia máxima en el intervalo 460-500 nm y se transmite el color rojo complementario.

talles espectrales, si bien es conveniente para comparar soluciones de concentraciones muy distintas. Una gráfica de la absortividad molar ε como función de la longitud de onda es independiente de la concentración y es característica para cada molécula. Estos espectros se emplean a veces en la identificación o confirmación de un compuesto. El color de la solución se relaciona con su espectro de absorción (véase el Recuadro 24.3).

Absorción atómica

El paso de un haz de radiación ultravioleta o visible policromática a través de un medio que contiene átomos gaseosos se acompaña sólo de la atenuación de unas cuantas frecuencias debido a la absorción. El espectro consta de diversas líneas de absorción muy pronunciadas cuando se registra con un espectrómetro de muy alta resolución.

La Figura 24.11 muestra un diagrama parcial de niveles de energía del sodio, en el que se indican las transiciones de absorción atómica principales. Éstas se ilustran con flechas entre los niveles y abarcan la excitación del electrón exterior del sodio desde su orbital $3s$ del estado fundamental o a temperatura ambiente hasta los orbitales $3p$, $4p$ y $5p$. Estas excitaciones son el resultado de la absorción de fotones de radiación cuya energía guarda correspondencia exacta con las diferencias de energía entre los estados excitados y el estado fundamental $3s$. Las transiciones entre dos orbitales distintos se llaman **transiciones electrónicas**. Los espectros de absorción atómica generalmente no se registran, debido a las dificultades instrumentales. En su lugar, se mide la absorción atómica a una sola longitud de onda con una fuente monocromática (véase la Sección 28D).

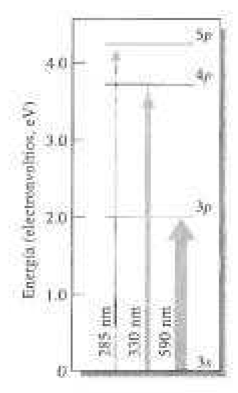


Figura 24.11. Diagrama parcial de niveles de energía del sodio, que muestra las transiciones resultantes de la absorción a 590, 330 y 285 nm.

EJEMPLO 24.4

La diferencia de energía entre los orbitales $3p$ y $3s$ de la Figura 24.11 es 2.107 eV. Calcule la longitud de onda de la radiación que se absorbería en la excitación del electrón $3s$ al estado $3p$ ($1\ eV = 1.60 \times 10^{-19}$ J). Reordenando la Ecuación 24.3 llegamos a

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$

$$= \frac{6.63 \times 10^{-34}\ \text{J}\ \cancel{s} \times 3.00 \times 10^{10}\ \cancel{cm}/\cancel{s} \times 10^{7}\ \text{nm}/\cancel{cm}}{2.107\ \cancel{eV} \times 1.60 \times 10^{-19}\ \text{J}/\cancel{eV}}$$

$$= 590\ \text{nm}$$

El **electronvoltio** (eV) es una unidad de energía. Cuando un electrón con carga $q = 1.60 \times 10^{-19}$ culombios se mueve con una diferencia de potencial de 1 V = 1 J/culombio, la energía gastada (o liberada) es igual a $E = qV = (1.60 \times 10^{-19}$ culombios$)(1$ J/culombio$) = 1.60 \times 10^{-19}\ \text{J} = 1$ eV.

$$1\ eV = 1.60 \times 10^{-19}\ \text{J} = 3.83 \times 10^{-20}\ \text{calorías} = 1.58 \times 10^{-21}\ \text{L atm}$$

Absorción molecular

Las moléculas experimentan tres tipos de transiciones fotónicas cuando son excitadas por las radiaciones ultravioleta, visible o infrarroja. En el caso de las dos primeras radiaciones, la excitación abarca la promoción de un electrón de un orbital atómico o molecular de baja energía a otro de alta energía. Para que esto pueda ocurrir la energía $h\nu$ del fotón debe corresponderse exactamente con la diferencia de energía entre los dos orbitales.

Una **transición electrónica** abarca la transferencia de un electrón de un orbital a otro. Este tipo de transición puede ocurrir en átomos (orbitales atómicos) y moléculas (orbitales moleculares).

Además de las transiciones electrónicas, en las moléculas hay otros dos tipos de transición inducidos por radiaciones: **transiciones vibratorias** y **transiciones rotacionales**. Las primeras se deben a que la molécula tiene diversos niveles de energía fotónicos (o estados vibratorios) relacionados con los enlaces químicos que mantienen unida a la propia molécula.

La Figura 24.12 es un diagrama parcial de niveles de energía donde se muestran algunos procesos que ocurren cuando una especie poliatómica absorbe radiación infrarroja, visible y ultravioleta. Las energías E_1 y E_2, que son dos de los distintos estados de excitación electrónica de una molécula, se muestran en relación con la energía del estado fundamental E_0. Las energías relativas de algunos de los muchos estados vibratorios relacionados con cada estado electrónico se indican con las líneas horizontales menos pronunciadas.

◀ Las transiciones vibratorias y rotacionales ocurren con especies poliatómicas porque sólo este tipo de especies tienen estados vibratorios y rotacionales con distintas energías.

Es posible tener una idea de la naturaleza de los estados vibratorios al imaginar el enlace en una molécula como un resorte vibratorio con átomos en ambos extremos. En la Figura 24.13a se muestran dos tipos de vibraciones por estiramiento. En cada vibración, los átomos primero se acercan y luego se alejan entre sí. La energía potencial de tal sistema en cualquier instante varía según la magnitud de estiramiento o compresión del resorte. En el caso de un resorte común, la energía del sistema varía de for-

◀ El estado fundamental de un átomo o una especie molecular es el estado de energía mínimo de la especie. Muchas especies se encuentran en este estado a la temperatura ambiental.

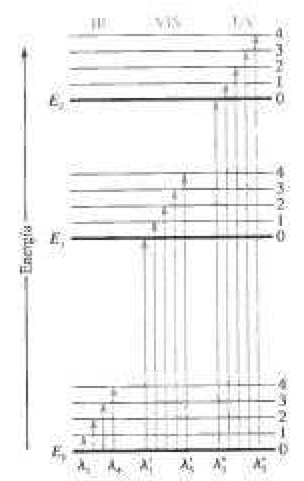


Figura 24.12. Diagrama de niveles de energía que muestra algunos de los cambios de energía ocurridos durante la absorción de radiaciones infrarroja (IR), visible (VIS) y ultravioleta (UV) por una especie molecular. Obsérvese que para algunas moléculas la transición de E_0 a E_1 precisaría radiación UV en lugar de radiación visible. En el caso de otras moléculas, la transición de E_0 a E_2 ocurriría con radiación visible y no con radiación UV.

► La radiación infrarroja no tiene energía suficiente para causar transiciones electrónicas.

ma continua y alcanza su máximo cuando el resorte se comprime o estira totalmente. En cambio, la energía de un sistema de resortes de dimensiones atómicas puede tener sólo ciertos niveles discretos, llamados niveles de energía vibratorios.

En la Figura 24.13b, se muestran otros cuatro tipos de vibraciones moleculares. La energía relacionada con estos estados vibratorios generalmente es distinta para cada uno, como también lo es la energía asociada a las vibraciones de estiramiento. Algunos niveles de energía vibratoria que guardan relación con cada uno de los estados electrónicos de una molécula se muestran con las líneas 1, 2, 3 y 4 de la Figura 24.12. (El nivel vibratorio mínimo se indica con 0.) Observe que las diferencias de energía entre los estados vibratorios son significativamente menores que entre los niveles de energía de los estados electrónicos (habitualmente, un orden de magnitud menor). Aunque no se muestran, las moléculas tienen diversos estados rotatorios fotónicos que se relacionan con el movimiento rotatorio de la molécula en torno a su centro de gravedad. Estos estados de energía rotacional se sobreponen a cada uno de los estados vibratorios ilustrados en el diagrama. Las diferencias de energía entre dichos estados son menores, en un orden de magnitud respecto a la diferencia entre los estados vibratorios. Por tanto, la energía total E de una molécula puede representarse como

$$E = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibratoria}} + E_{\text{rotatoria}} \tag{24.15}$$

donde $E_{\text{electrónica}}$ es la energía relacionada con los electrones en los diversos orbitales exteriores de la molécula, $E_{\text{vibratoria}}$ es la energía de la molécula como un todo a causa de vibraciones interatómicas y $E_{\text{rotatoria}}$ es la energía que guarda relación con la rotación de la molécula alrededor de su centro de gravedad.

Absorción infrarroja En general, la radiación infrarroja carece de energía suficiente para causar transiciones electrónicas, si bien puede inducir transiciones de los estados vibratorio y rotacional relacionados con el estado electrónico fundamental de la molécula. Cuatro de estas transiciones se ilustran en la parte inferior izquierda de la Figura 24.12

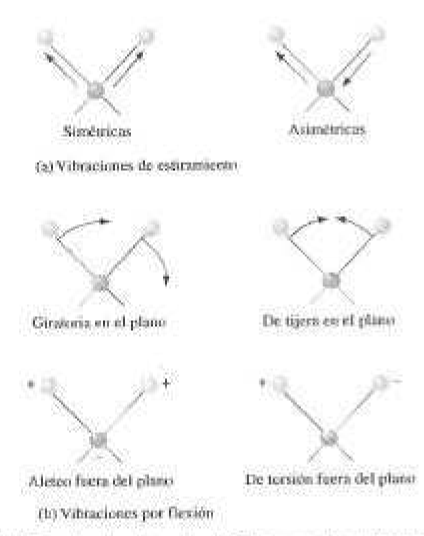


Figura 24.13. Tipos de vibración molecular. El signo positivo indica movimiento desde el plano de la página hacia el lector, y el signo negativo indica movimiento en la dirección opuesta.

(A1 a A4). A fin de que ocurra la absorción, la fuente debe emitir radiación cuyas frecuencias correspondan exactamente a la energía que indica la longitud de las cuatro flechas.

Absorción de radiación ultravioleta y visible Las flechas centrales de la Figura 24.12 indican que las moléculas consideradas absorben radiación visible de cinco longitudes de onda, con lo que se promueven electrones a los cinco estados vibratorios del nivel electrónico excitado E_1. Los fotones ultravioleta, que son los de más energía, se requieren para producir la absorción correspondiente a las cinco flechas de la derecha.

Como lo muestra la Figura 24.12, la absorción molecular en las regiones ultravioleta y visible se componede **bandas de absorción**, formadas por líneas que están muy juntas entre sí. Una molécula real tiene muchos más niveles de energía que los aquí mostrados, por lo que la banda de absorción característica abarca líneas muy numerosas. En una disolución, la especie absorbente está rodeada por el disolvente y la naturaleza de bandas de la absorción molecular suele difuminarse, ya que las colisiones tienden a dispersar la energía de los estados cuánticos, con lo que se generan picos de absorción uniformes y continuos.

La Figura 24.14 muestra espectros visibles de la 1,2,4,5-tetrazina obtenidos en tres condiciones distintas: en fase gaseosa, en solución de hexano y en solución acuosa. En la primera de ellas, note que las moléculas de tetrazina están separadas entre sí de manera suficiente para vibrar y girar con libertad, de modo que en el espectro aparecen numerosos picos de absorción individuales, que resultan de las transiciones entre los diversos estados vibratorios y rotacionales. Sin embargo, en solución de hexano y en solución acuosa las moléculas de tetrazina no giran con total libertad, de modo que no se observa una

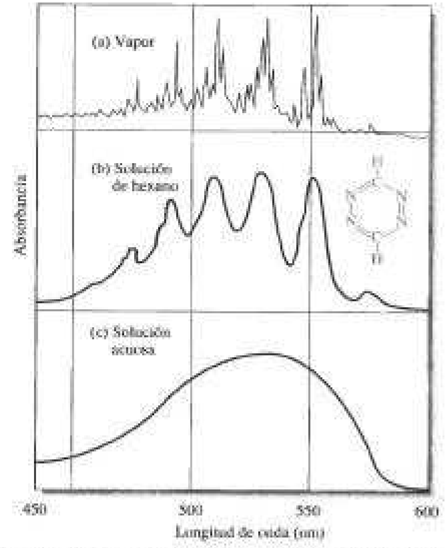


Figura 24.14. Espectros típicos de absorción ultravioleta. El compuesto es la 1,2,4,5-tetrazina. En (a), el espectro se muestra en la fase gaseosa, donde se observan muchas líneas debidas a las transiciones electrónicas, vibratorias y rotacionales. En un solvente no polar (b), se aprecian transiciones electrónicas, mientras que se ha perdido la estructura vibratoria y rotacional. En un solvente polar (c), las intensas fuerzas intermoleculares hacen que los picos electrónicos se mezclen en un solo pico de absorción uniforme máxima y continua. (Tomado de S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1265.)

estructura fina en el espectro. Además, las colisiones e interacciones frecuentes de las moléculas de tetrazina y las moléculas de disolvente hacen que se modifique la energía de los niveles vibratorios de forma irregular, de modo que el espectro aparece como un solo pico. La tendencia de los espectros de la tetrazina en esta figura es característica de los espectros de otras moléculas registrados en condiciones similares.

24C.3 Límites de la ley de Beer

Son pocas las excepciones a la relación lineal entre la absorbancia y la longitud de trayecto a una concentración fija. Sin embargo, es frecuente que se observen desviaciones respecto de la proporcionalidad directa entre la absorbancia y concentración cuando la longitud de trayecto b es una constante. Algunas de ellas, llamadas **desviaciones reales**, son significativas y constituyen limitaciones verdaderas a la ley. Otras resultan del método utilizado para medir la absorbancia (**desviaciones instrumentales**) o de cambios químicos ocurridos al modificarse la concentración (**desviaciones químicas**).

Limitaciones reales de la ley de Beer

La ley de Beer describe el comportamiento de absorción sólo en soluciones diluidas y, en este sentido, es una **ley límite**. En concentraciones superiores a 0.01 M, la distancia promedio entre los iones o moléculas de la especie absorbente disminuye hasta tal punto que cada partícula afecta a la distribución de cargas, y por tanto a la magnitud de la absorción, de las partículas vecinas. La magnitud de la interacción depende de la concentración, por lo que la aparición de este fenómeno causa desviaciones en la relación lineal de la absorbancia con la concentración. En ocasiones, ocurre un efecto similar en soluciones diluidas de absorbentes que tienen concentraciones muy altas de otras especies, en particular de electrolitos. Cuando los iones están muy cerca unos de otros, la absortividad molar del analito puede alterarse debido a las interacciones electrostáticas, lo que da lugar a desviaciones respecto de la ley de Beer.

► Las leyes límite en las ciencias son las que se mantienen en ciertas condiciones, tales como en las soluciones diluidas. Además de la ley de Beer, otras leyes límite en química son la de Debye-Hückel (véase el Capítulo 10) y la ley de migración independiente, que describe la conductancia de la electricidad por los iones.

Desviaciones químicas

Como se muestra en el Ejemplo 24.5, aparecen desviaciones respecto de la ley de Beer cuando la especie absorbente experimenta asociación, disociación o reacción con el disolvente y se generan productos cuya absorción es diferente a la del analito. La magnitud de tales desviaciones puede predecirse a partir de la absortividad molar de las especies absorbentes y de las constantes de equilibrio de las reacciones. Desgraciadamente, no suele tenerse en cuenta que tales procesos afecten al analito, por lo que es frecuente que se pase por alto la oportunidad de corregir la medida. Los equilibrios característicos que originan este efecto abarcan los equilibrios de monómero-dímero, de complejación metálica con más de un tipo de complejo, los equilibrios ácido-base y de asociación del disolvente-analito.

EJEMPLO 24.5

Las soluciones que contienen diversas concentraciones del indicador ácido HIn ($K = 1.42 \times 10^{-5}$) se preparan en 0.1 M HCl y 0.1 M NaOH. En ambos medios no son lineales las gráficas de la absorbancia a 430 o 570 nm frente a la concentración total del indicador, pero la ley de Beer conserva su validez a dichas longitudes de onda para las especies por separado, HIn e In^-. Si se conocen las concentraciones de equilibrio de estas dos especies, es posible compensar el hecho de que ocurra la disociación de la primera de ellas. Generalmente, aunque se desconocen las concentraciones individuales, se conoce la concentración total, $c_{total} = [HIn] + [In^-]$.

Calcule la absorbancia de una solución con $c_{total} = 2.00 \times 10^{-5}$ M. La magnitud de la constante de disociación ácida indica que, para fines prácticos, el indicador sólo está presente en forma no disociada (HIn) en la solución de HCl y está disociado por completo como In^- en la solución de NaOH. La absortividad molar para las dos longitudes de onda:

	ε_{430}	ε_{570}
HIn (solución de HCl)	6.30×10^2	7.12×10^3
In^- (solución de NaOH)	2.06×10^4	9.60×10^2

En este punto, interesa calcular la absorbancia (celda de 1.00 cm) de soluciones no amortiguadas del indicador en el intervalo de concentración de 2.00 a 16.00 $\times 10^{-5}$ M. En primer lugar, se determina la concentración de HIn e In^- en la solución no amortiguada 2×10^{-5} M. Según la ecuación de la reacción de disociación, se sabe que $[H^+] = [In^-]$. Por tanto, la expresión de equilibrio de masas para el indicador revela que $[In^-] + [HIn] = 2.00 \times 10^{-5}$ M. La sustitución de estas relaciones en la expresión de K_a conduce a

$$\frac{[In^-]^2}{2.00 \times 10^{-5} - [In^-]} = 1.42 \times 10^{-5}$$

que puede despejarse para obtener $[In^-] = 1.12 \times 10^{-5}$ M y $[HIn] = 0.88 \times 10^{-5}$ M. La absorbancia a las dos longitudes de onda se determina al sustituir los valores de ε, b y c en la Ecuación 24.13. El resultado es que $A_{430} = 0.236$ y $A_{570} = 0.073$. Sería posible calcular de manera similar A para otros valores de c_{total}. En la Tabla 24.4 se muestran datos adicionales obtenidos de la misma manera. La Figura 24.15 contiene gráficas con las dos longitudes de onda, elaboradas de igual forma a partir de los datos obtenidos.

RETO: Efectúe los cálculos necesarios para confirmar que $A_{430} = 0.596$ y que $A_{570} = 0.401$ para una solución cuya concentración analítica de HIn es 8.00×10^{-5} M.

Las gráficas de la Figura 24.15 ilustran los tipos de desviaciones de la ley de Beer que ocurren cuando el sistema absorbente experimenta disociación o asociación. Obsérvese que la dirección de la curva es opuesta para las dos longitudes de onda.

Desviaciones instrumentales: radiación policromática

◀ Las desviaciones de la ley de Beer son frecuentes cuando se utiliza la radiación policromática para medir la absorbancia.

La ley de Beer se aplica en sentido estricto sólo cuando se realizan medidas con radiación monocromática. En la práctica se utilizan las fuentes policromáticas, con distribución continua de longitudes de onda, junto con una rendija o un filtro para aislar una banda casi simétrica de longitudes de onda en torno a la longitud que se requiere (véase la Sección 25A.3).

TABLA 24.4
Datos de absorbancia para distintas concentraciones de los indicadores del Ejemplo 24.5

c_{HIn} (M)	[HIn]	$[In^-]$	A_{430}	A_{570}
2.00×10^{-5}	0.88×10^{-5}	1.12×10^{-5}	0.236	0.073
4.00×10^{-5}	2.22×10^{-5}	1.78×10^{-5}	0.381	0.175
8.00×10^{-5}	5.27×10^{-5}	2.73×10^{-5}	0.596	0.401
12.0×10^{-5}	8.52×10^{-5}	3.48×10^{-5}	0.771	0.640
16.0×10^{-5}	11.9×10^{-5}	4.11×10^{-5}	0.922	0.887

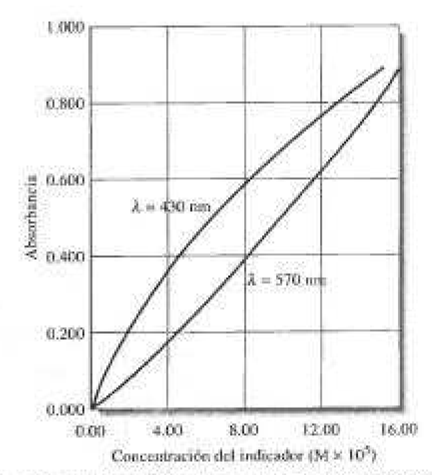


Figura 24.15. Desviaciones químicas de la ley de Beer en soluciones no amortiguadas del indicador HIn. Los valores de absorbancia se calculan con diversas concentraciones del indicador, como se detalla en el Ejemplo 24.5. Observe que existen desviaciones positivas a 430 nm y negativas a 570 nm. Con la primera de estas longitudes de onda, la absorbancia se debe principalmente a la forma ionizada In^- del indicador y, de hecho, es proporcional a la fracción ionizada. Esta última varía de manera no lineal con la concentración total. Es mayor con concentraciones ([HIn] + [In^-]) totales bajas que con las altas, de modo que se observa un error positivo. A 570 nm, la absorbancia se debe principalmente al HIn ácido no disociado. La fracción en esta forma empieza como una pequeña cantidad y aumenta de modo no lineal, lo que da origen a la desviación negativa que se muestra.

A continuación se muestra el efecto de la radiación policromática en la ley de Beer. Considere un haz de radiación que conste de tan sólo dos longitudes de onda, λ' y λ''. En el supuesto de que la ley mencionada se aplicara estrictamente a cada longitud de onda, podría escribirse para λ'

$$A' = \log \frac{P_0'}{P'} = \varepsilon' bc$$

o bien

$$\frac{P_0'}{P'} = 10^{\varepsilon' bc}$$

donde P_0' es la energía incidente, y P', la energía resultante con λ'. Los símbolos b y c son la longitud de trayecto y concentración del absorbente, respectivamente, mientras que ε' es la absortividad molar con λ'. Así pues,

$$P' = P_0' 10^{-\varepsilon' bc}$$

De manera similar, para λ''

$$P'' = P_0'' 10^{-\varepsilon'' bc}$$

► En general, con un buen equipo o instrumento es menos probable que las desviaciones de la ley de Beer se deban a la radiación policromática.

Cuando se realizan medidas de absorbancia con una radiación que consta de ambas longitudes de onda, la energía del haz emergente de la solución es la suma de la ener-

gía emergente para las dos longitudes de onda, $P' + P''$. De igual manera, la energía incidente total es la suma $P'_0 + P''_0$. Por lo tanto, la absorbancia medida A_m es

$$A_m = \log\left(\frac{P'_0 + P''_0}{P' + P''}\right)$$

Luego, se sustituyen P' y P'' para obtener

$$A_m = \log\left(\frac{P'_0 + P''_0}{P'_0 10^{-\varepsilon' bc} + P''_0 10^{-\varepsilon'' bc}}\right)$$

o bien

$$A_m = \log\,(P'_0 + P''_0) - \log\,(P'_0 10^{-\varepsilon' bc} + P''_0 10^{-\varepsilon'' bc})$$

Se observa que cuando $\varepsilon' = \varepsilon''$, la ecuación se simplifica a

$$\begin{aligned} A_m &= \log\,(P'_0 + P''_0) - \log(P'_0 + P''_0)(10^{-\varepsilon' bc}) \\ &= \log\,(P'_0 + P''_0) - \log\,(P'_0 + P''_0) - \log\,(10^{-\varepsilon' bc}) \\ &= \varepsilon' bc = \varepsilon'' bc \end{aligned}$$

y se cumple la ley de Beer. Sin embargo, cuando las absortividades molares no son iguales, la relación de A_m con la concentración ya no es lineal tal y como se ilustra en la Figura 24.16. Además, la desviación respecto de la linealidad aumenta conforme lo hace la diferencia entre ε' y ε''. Esta derivación puede ampliarse para incluir longitudes de onda adicionales, con las que el efecto permanece sin cambio.

Las desviaciones de la ley de Beer son mínimas cuando la banda de longitudes de onda seleccionadas para las medidas espectrofotométricas corresponde a una región del espectro de absorción en la cual la absortividad molar del analito sea prácticamente constante. Sin embargo, muchas bandas moleculares en la región UV/visible y en la región infrarroja son muy pronunciadas, como se ilustra con la Banda *B* en la Figura 24.17. Así pues, para evitar desviaciones es aconsejable elegir una banda de longitud de onda cercana a la longitud de onda de máxima absorción, donde la absortividad del analito varía poco con la longitud de onda. Las líneas de absorción atómica requieren fuentes especiales para lograr el cumplimiento de la ley de Beer, como se analiza en la Sección 25A.2.

La luz policromática, término que significa literalmente luz multicolor, consta de muchas longitudes de onda, como una bombilla de tungsteno. La luz monocromática puede producirse por filtración, difracción o refracción de luz policromática (véase el Capítulo 25, Sección 25A.3).

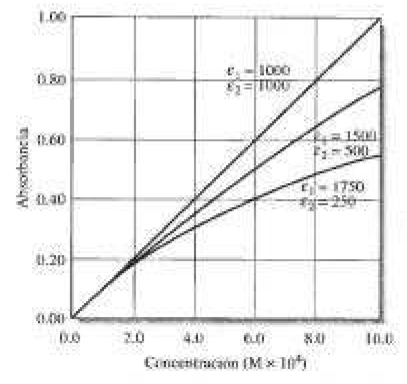
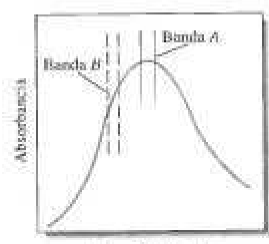


Figura 24.16. Desviaciones de la ley de Beer con la radiación policromática. El absorbente tiene la absortividad molar indicada para las dos longitudes de onda λ' y λ''.



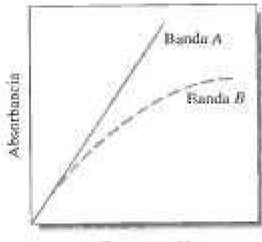


Figura 24.17. Efecto de la radiación policromática en la ley de Beer. En el espectro de absorción de la parte superior, la absortividad del analito es casi constante en la Banda *A* de la fuente de radiación. En la gráfica de la ley de Beer de la parte inferior, el empleo de la Banda *A* permite obtener una relación lineal. Por el contrario, en el espectro superior la Banda *B* coincide con una región donde cambia la absortividad del analito. Observe la desviación considerable de la ley de Beer que resulta en la gráfica inferior.

Desviaciones instrumentales: luz parásita

La radiación parásita, normalmente denominada **luz parásita**, se define como la radiación debida al instrumento y que está fuera de la banda de longitud de onda nominal seleccionada para la medida. Esta radiación parásita proviene de la dispersión y reflexión de la superficie de las rejillas, lentes o espejos, filtros y ventanas. Cuando se realizan medidas en presencia de luz parásita, la absorbancia observada viene dada por

$$A' = \log \frac{P_0 + P_s}{P + P_s}$$

donde P_s es la energía radiante de la luz parásita. En la Figura 24.18, se muestra la gráfica de la absorbancia aparente A' frente a la concentración para distintos niveles de P_s respectode P_0. La luz parásita siempre hace que la absorbancia aparente sea menor que la verdadera absorbancia. Las desviaciones resultantes de la luz parásita son más significativas para valores de absorbancia altos. Los niveles de radiación parásita pueden ser de hasta 0.5% en instrumentos modernos, por lo que pocas veces se miden niveles de absorbancia mayores de 2.0, a menos que se tomen las precauciones especiales o se utilicen instrumentos especiales, con niveles muy bajos de luz parásita. Algunos instrumentos de filtro de bajo coste pueden tener desviaciones de la ley de Beer con absorbancia de tan sólo 1.0, debido a los altos niveles de luz parásita o a la presencia de luz policromática.

Celdas distintas

Utilizar celdas distintas es otra causa de desviación de la ley de Beer que aunque trivial también es importante. Si las celdas que contienen las soluciones del analito y del blanco no son de igual longitud de trayecto ni equivalentes en sus características ópticas, ocurre una intersección en la curva de calibración, de modo que $A = \varepsilon bc + k$ es la ecuación verdadera, en lugar de la Ecuación 24.8. Este error puede evi-

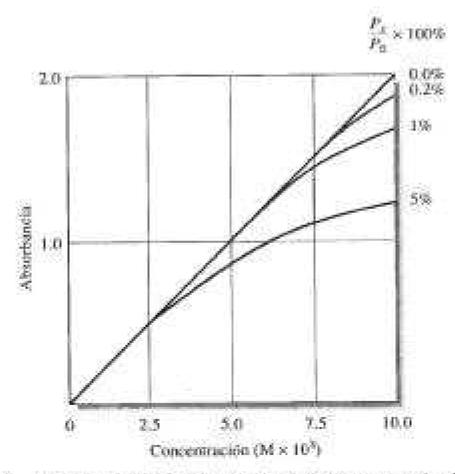


Figura 24.18. Desviación de la ley de Beer a causa de diversos niveles de luz parásita. Obsérvese que la absorbancia empieza a decaer con la concentración cuando se tienen valores altos de luz parásita. Este efecto limita el máximo de absorbancia máxima, pues cuando ésta es alta, la energía radiante transmitida a través de la muestra puede ser comparable o incluso menor que la radiación parásita.

tarse empleando celdas iguales o con un procedimiento de regresión lineal para calcular la pendiente e intersección de la curva de calibración. En la mayoría de los casos, esta última es la mejor estrategia, ya que también puede presentarse este tipo de error si la solución blanco no compensa por completo las interferencias. Otra forma de evitar el problema de celdas óptimamente distintas en instrumentos de un solo haz consiste en emplear sólo una celda y mantenerla en la misma posición para las medidas del blanco y del analito. Después de obtener la lectura del blanco, se vacía la celda por aspiración, se lava y se llena con la solución del analito.

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se presentan hojas de cálculo para representar los efectos de equilibrios químicos y luz parásita en las medidas de absorción. Las variables químicas y físicas se pueden cambiar para comprobar sus efectos en las lecturas de los instrumentos.

24D EMISIÓN DE RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

Los átomos, iones y moléculas pueden excitarse a uno o más niveles de energías superiores con distintos procesos, incluidos el bombardeo con electrones u otras partículas elementales; la exposición a plasmas, llamas o arcos eléctricos de alta temperatura; o la exposición a una fuente de radiación electromagnética. La duración de la especie excitada suele ser transitoria (10^{-9} a 10^{-6} s), y ocurre la relajación a un nivel de energía inferior o al estado fundamental con la liberación del exceso de energía en la forma de radiación electromagnética, calor o quizás ambos.

◀ Es posible hacer que las especies químicas emitan luz mediante: (1) bombardeo con electrones; (2) calentamiento en un plasma, llama o arco eléctrico, o (3) irradiación con un haz de luz.

24D.1. Espectros de emisión

La radiación de una fuente se caracteriza de manera conveniente con un espectro de emisión, que generalmente tiene la forma de una gráfica de energía relativa de la radiación emitida en función de la longitud de onda o frecuencia. En la Figura 24.19 se ilustra un espectro de emisión característico obtenido al aspirar una solución de agua salada con una llama de oxihidrógeno. Tres tipos de espectros se sobreponen en la figura: **espectro de líneas**, **espectro de bandas** y **espectro continuo**. El espectro de líneas se compone de una sucesión de picos afilados y bien definidos, resultantes de la excitación de átomos específicos. El de bandas consiste en varios grupos de líneas, muy poco espaciadas, por lo que no se resuelven por completo. La fuente de las bandas corresponde a moléculas de radicales pequeños en la fuente de llama. Por último, el espectro continuo, que se muestra como línea de guiones, origina el aumento en el fondo que aparece por encima de 350 nm. Los espectros de líneas y bandas se sobreponen al continuo. La fuente del espectro continuo se describe en la página 746.

Espectros de líneas

Los espectros de líneas ocurren cuando las especies radiantes son partículas atómicas individuales que están bien separadas, como en un gas. Las partículas individuales en un medio gaseoso se comportan unas con independencia de otras y en muchos medios el espectro consta de una sucesión de líneas puntiagudas con anchura de 10^{-1} a 10^{-2} Å (10^{-2} a 10^{-3} nm). Las líneas del sodio, potasio, estroncio, calcio y magnesio se muestran en la Figura 24.19.

◀ Las anchuras de líneas de los átomos en un medio como una llama o un plasma son de 0.1 a 0.01 Å. La longitud de onda de las líneas atómicas es única para cada elemento y suele emplearse en el análisis cualitativo.

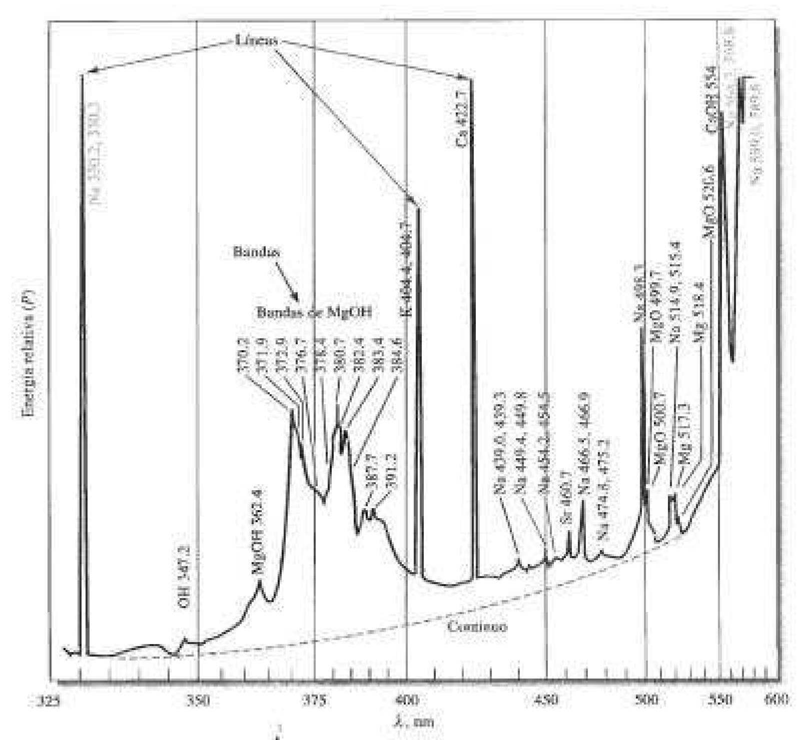


Figura 24.19. Espectro de emisión de una muestra de agua salada, obtenido con una llama de oxihidrógeno. El espectro consta de líneas, bandas y un espectro continuo de los componentes de la muestra sobrepuestos. Las longitudes de onda características de la especie que contribuyen al espectro se enumeran bajo cada característica. (R. Hermann y C. T. J. Alkemade, *Chemical Analysis by Flame Photometry*, 2.ª ed., p. 484. Nueva York: Interscience, 1979.)

El diagrama de niveles de energía de la Figura 24.20 ilustra la fuente de tres de las líneas que aparecen en el espectro de emisión de la Figura 24.19. La línea horizontal, llamada 3*s* en la primera de esas dos figuras, corresponde al nivel de energía mínimo o estado fundamental del átomo E_0. Las líneas horizontales 3*p*, 4*p* y 4*d* son tres niveles electrónicos de mayor energía del sodio. Obsérvese que cada uno de los estados *p* y *d* se divide en dos niveles de energía espaciados ligeramente, como resultado del espín de los electrones. La capa única externa de electrones en el orbital 3*s* del estado fundamental de un átomo de sodio puede excitarse a cualquiera de esos niveles mediante la absorción de energía térmica, eléctrica o radiante. Así pues, los niveles de energía E_{3p} y E'_{3p} representan la energía del átomo cuando el electrón se promueve a los dos estados 3*p* por absorción. Dicha promoción se ilustra con la línea gruesa entre el nivel 3*s* y los dos niveles 3*p* en la Figura 24.20. Unos cuantos nanosegundos después de la excitación, el electrón regresa del estado 3*p* al estado fundamental, con la emisión de un fotón cuya longitud de onda está dada por la Ecuación 24.5:

$$\lambda_1 = \frac{hc}{(E_{3p} - E_0)} = 589.6 \text{ nm}$$

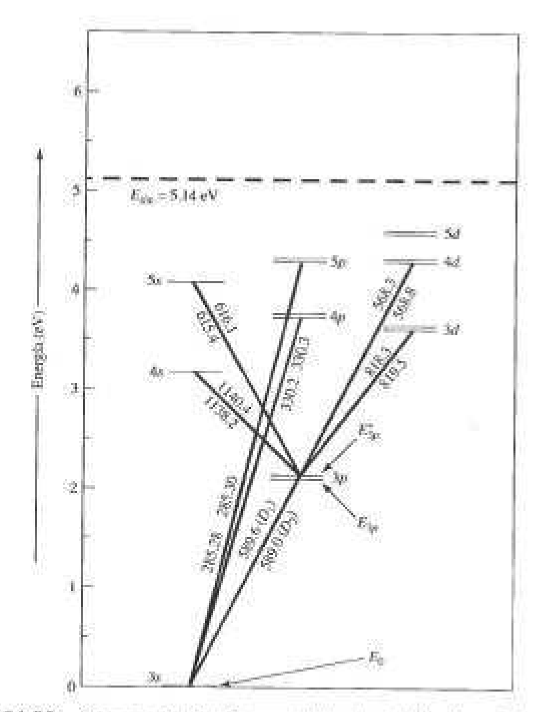


Figura 24.20. Diagrama de niveles de energía del sodio, donde las líneas horizontales corresponden a los orbitales atómicos, que se identifican con sus nombres respectivos. La escala vertical es la energía del orbital en electronvoltios (eV), mientras que la energía de los estados excitados relativa al orbital del estado fundamental 3*s* puede leerse en el eje vertical. Las líneas gruesas muestran las transiciones permitidas, que resultan de la emisión de diversas longitudes de onda (en nm), indicadas de manera adyacente a las líneas. La línea discontinua horizontal corresponde a la energía de ionización del sodio. (Adaptado de J. D. Ingle Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, p. 206. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.)

De manera similar, la relajación del estado 3*p*' al estado fundamental libera un fotón, con λ_2 = 589.0 nm. Este proceso de emisión se muestra una vez más con la línea gruesa entre los niveles 3*s* y 3*p* de la Figura 24.20. El resultado es que el proceso de emisión de los dos niveles 3*p* espaciados ligeramente produce dos líneas, espaciadas de igual manera, en el espectro de emisión, lo que se llama **doblete**. Dichas líneas, indicadas con las transiciones D_1 y D_2 en la Figura 24.20, son las ya mencionadas líneas «D» de Fraunhofer, comentadas en el Recuadro 24.1. Su intensidad es tan alta que se salen de la escala en la esquina superior derecha del espectro de emisión que aparece en la Figura 24.19.

La transición del estado 4*p* de mayor energía al estado fundamental (véase la Figura 24.20) produce un segundo doblete con longitud de onda más corta. La línea que se observa a unos 330 nm en la Figura 24.19 se debe a estas transiciones. La transición 4*d* a 3*p* genera un tercer doblete a casi 568 nm. Los tres dobletes aparecen en el espectro de emisión de la Figura 24.19 como línea sencilla. Ello se debe a la limitada resolución del espectrómetro empleado para producir el espectro, como se menciona en las Secciones 25A.3 y 28A.1. Es importante señalar que las longitudes

de onda emitidas que se ilustran en la Figura 24.20 son idénticas a las de los picos de absorción del sodio (véase la Figura 24.11), ya que las transiciones participantes son entre los mismos pares de estados.

A primera vista, parecería que se puede absorber y emitir radiación entre cualquier par de los estados que se muestran en la Figura 24.20; pero en realidad sólo ciertas transiciones están permitidas, mientras que otras están prohibidas. Esas transiciones permitidas y prohibidas en cuanto a la producción de líneas de los espectros atómicos de los elementos dependen de las leyes de la mecánica cuántica, **reglas de selección**: tema que sobrepasa el alcance de este análisis[5].

Espectros de bandas

► Un espectro de emisión de banda se compone de muchas líneas, levemente espaciadas, que son de difícil resolución.

Los espectros de bandas suelen producirse con fuentes espectrales como causa de la presencia de radicales gaseosos o moléculas pequeñas. Por ejemplo, las bandas de OH, MgOH y MgO indicadas en la Figura 24.19 constan de una sucesión de líneas poco espaciadas, que el instrumento empleado para obtener el espectro no resuelve por completo. Las bandas surgen de los numerosos niveles vibratorios que se sobreponen al nivel de energía electrónica del estado fundamental de una molécula. Véase el análisis adicional de los espectros de bandas en la Sección 28B.3.

Espectros continuos

► Los espectros de emisión continuos no tienen naturaleza de línea y generalmente se producen al calentar sólidos hasta temperaturas altas.

Como se muestra en la Figura 24.21, la radiación verdaderamente continua se produce cuando se calientan hasta la incandescencia sólidos como el carbono y el tungsteno. La radiación térmica de este tipo, llamada radiación de un cuerpo negro, es más característica de la temperatura de la superficie de emisión que de su material. La **radiación de un cuerpo negro** se produce por las innumerables oscilaciones atómicas y moleculares excitadas en el sólido condensado, por efecto de la energía térmica. Obsérvese que los picos de energía de la figura mencionada se desvían hacia longitudes de onda más cortas según aumenta la temperatura. Como se muestra en la figura, se requieren temperaturas muy altas para hacer que una fuente excitada por medios térmicos emita una fracción representativa de su energía en forma de radiación ultravioleta.

Una parte de la radiación de fondo continua en el espectro de llama de la Figura 24.19 probablemente es la emisión térmica de partículas incandescentes en la llama.

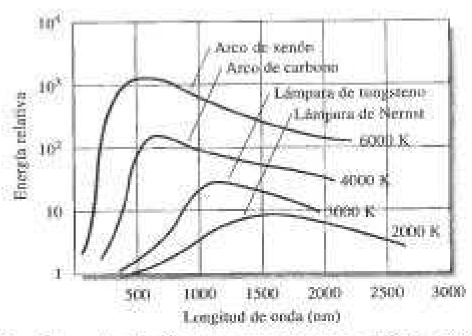


Figura 24.21. Curvas de radiación de un cuerpo negro para distintas fuentes luminosas. Observe la desviación en los picos al cambiar la temperatura de la fuente.

[5] J. D. Ingle Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, p. 205. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.

Observe que este fondo disminuye rápidamente conforme la longitud de onda se aproxima a la región ultravioleta del espectro.

Los sólidos calentados son fuentes importantes de radiación infrarroja, visible y ultravioleta para instrumentos analíticos, como se analiza en el Capítulo 25.



En 1900, Max Planck (1858-1947) descubrió una fórmula, hoy día denominada ley de radiación de Planck, que describe casi a la perfección curvas como la mostrada en la Figura 24.21. Este descubrimiento continuó con el desarrollo de una teoría que incluye dos audaces supuestos acerca de los átomos o moléculas oscilantes en los cuerpos negros. Supuso: (1) que estas especies sólo podían tener energía discreta, y (2) que podían absorber o emitir energía en unidades discretas, o cuantos. Estos supuestos, implícitos en la Ecuación 24.3, sentaron las bases para el desarrollo de la teoría cuántica y, en última instancia, le condujeron al Premio Nobel de Física en 1918.

Efecto de la concentración en los espectros de líneas y bandas

La energía radiante P de una banda o línea depende directamente del número de átomos o moléculas excitados, lo que a su vez es proporcional a la concentración total c de la especie presente. Así pues, se puede escribir

$$P = kc \tag{24.16}$$

donde k es una constante de proporcionalidad. Esta relación es la base de la espectroscopia de emisión cuantitativa, descrita con ciertos detalles en la Sección 28C.

24D.2. Emisión por fluorescencia y fosforescencia

La fluorescencia y fosforescencia son procesos de emisión con importancia analítica, en los que se excitan átomos o moléculas por la absorción de un haz de radiación electromagnética. Posteriormente, la especie excitada se relaja hasta el estado fundamental, con lo que libera su exceso de energía en forma de fotones. La fluorescencia ocurre mucho más rápidamente que la fosforescencia y, en general, se completa en casi 10^{-5} s (o menos) después del momento de excitación. La emisión fosforescente puede continuar minutos o inclusive horas después de que cese la radiación. En química analítica la fluorescencia es de mayor importancia, por lo que principalmente nos centraremos en ella.

Fluorescencia atómica

Los átomos gaseosos pueden emitir fluorescencia cuando están expuestos a la radiación por una longitud de onda que es exactamente igual a la de una de las líneas de absorción (o emisión) del elemento químico en cuestión. Por ejemplo, los átomos de sodio gaseoso se promueven al estado de energía excitado E_{3p} que se muestra en la Figura 24.20 por absorción de radiación de 589 nm. La relajación ocurre después por reemisión de radiación fluorescente de la misma longitud de onda. Cuando la longitud de onda de excitación y emisión es la misma, la emisión resultante se llama **fluorescencia de resonancia**. Los átomos de sodio también pueden reaccionar de la misma manera si se los expone a radiación de 330 o 285 nm. Pero también podría producirse fluorescencia no resonante al relajarse primero al nivel de energía E_{3p} mediante una serie de colisiones no radiantes con otras especies del medio. La relajación adicional hasta el estado fundamental ocurriría después por emisión de un fotón a 589 nm o con la desactivación adicional por colisión.

La fluorescencia por resonancia es la radiación de longitud de onda idéntica a la radiación que excitó la fluorescencia original.

Fluorescencia molecular

La fluorescencia es un proceso de fotoluminiscencia en el que los átomos o moléculas se excitan por absorción de radiación electromagnética, como lo ilustra la Figura 24.22a. La especie excitada posteriormente se relaja hasta el estado fundamental, con la liberación de su exceso de energía en forma de fotones. Como se indica en la Sección 24D, la vida de una especie excitada es breve, ya que existen diversos mecanismos por los que el átomo o moléculas excitados liberan su exceso de energía y se relajan al estado fundamental. Dos de los más importantes mecanismos son la **relajación no radiante** y la **emisión de fluorescencia**, que se muestran en la Figura 24.22b y c.

Relajación no radiante Dos tipos de relajación no radiante se muestran en la Figura 24.22b. La **desactivación vibratoria** o **relajación**, que se ilustra mediante pe-

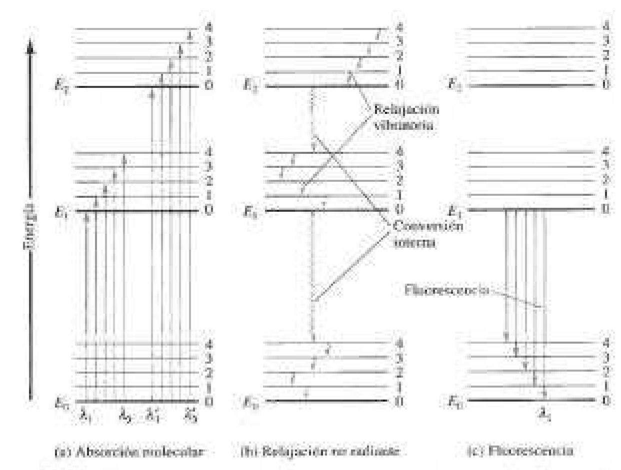


Figura 24.22. Diagrama de niveles de energía que muestra algunos cambios de energía ocurridos durante la absorción, relajación no radiante y fluorescencia de una especie molecular.

queñas flechas onduladas entre los niveles de energía vibratoria, se debe a las colisiones entre las moléculas excitadas y las del disolvente. En esas colisiones, el exceso de energía vibratoria se transfiere a las moléculas del disolvente en una sucesión de pasos, como se indica en la figura. La ganancia de energía vibratoria solamente se refleja en un pequeño aumento de la temperatura del medio. La relajación vibratoria es un proceso tan eficaz que la vida promedio del estado vibratorio excitado es de apenas 10^{-15} s. También es posible la relajación no radiante entre el nivel vibratorio mínimo de un estado electrónico excitado y el nivel vibratorio superior de otro estado electrónico. Este tipo de relajación, llamado **conversión interna**, se ilustra con dos flechas onduladas más largas en la Figura 24.22b y es mucho más eficaz que la relajación vibratoria, de modo que la vida promedio de un estado electrónico excitado es de 10^{-9} a 10^{-6} s. No se conocen del todo los mecanismos por los que ocurre este tipo de relajación, si bien el efecto neto es de nuevo un aumento de la temperatura del medio.

Fluorescencia El número relativo de moléculas que emiten fluorescencia es pequeño, ya que la fluorescencia requiere características estructurales que desaceleran los procesos de relajación no radiante ilustrados en la Figura 24.22b e intensifican la tasa de relajación fluorescente que se muestra en la Figura 24.22c. Muchas moléculas carecen de esas características y experimentan relajación no radiactiva a una velocidad que es significativamente mayor que la velocidad de relajación radiactiva por lo que no ocurre fluorescencia. Como se observa en la Figura 24.22c, se producen bandas de radiación cuando las moléculas se relajan desde su estado vibratorio mínimo dentro del estado excitado E_1 hasta los muchos niveles vibratorios del estado fundamental E_0. Al igual que con las bandas de absorción molecular, las de fluorescencia molecular se componen de un gran número de líneas poco espaciadas, que suelen ser de difícil resolución. Advierta que la transición de E_1 al estado vibratorio mínimo del estado fundamental (λ_1) tiene la energía máxima de todas las transiciones de la banda. Como resultado, todas las demás líneas que terminan en niveles vibratorios más altos del estado fundamental poseen menor energía y producen emisión de fluorescencia con longitudes de onda mayores que las de λ_1. En otras palabras, las bandas de fluorescencia molecular constan principalmente de líneas de longitud de onda mayores que la banda de radiación absorbida a la que se debe su excitación. Este cambio de longitud de onda a veces se llama **desplazamiento de Stokes**. El Capítulo 27 contiene un análisis más detallado de la fluorescencia molecular.

El desplazamiento de Stokes es la radiación fluorescente que ocurre a longitudes de onda mayores que la de la radiación empleada para inducir la fluorescencia.

TAREA EN LA RED

Utilice el buscador Google para aprender más sobre la ley de Beer, localice el Glossary of Terms Used in Photochemistry («Glosario de términos empleados en fotoquímica») de la IUPAC. Localice la relación de la absortividad molar de un compuesto (ε) con el corte transverso de absorción (σ). Multiplique este último por el número de Avogadro y anote el resultado. ¿Cómo cambiaría dicho resultado si la absorbancia se expresara como $A = -\ln(P/P_0)$, no con la definición habitual de logaritmos de base 10? ¿Cuáles son las unidades de σ? ¿Cuál de las cantidades ε o σ es macroscópica? ¿Cuál de ellas es microscópica? Observe que el término de la IUPAC para la absortividad molar es **coeficiente de absorción molar**. ¿Cuál de los dos es más descriptivo? Explique y justifique su respuesta.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

***24.1.** ¿Por qué es azul una solución de $Cu(NH_3)_4^{2+}$?

24.2. Indique la relación entre
- *(a) absorbancia y transmitancia.
- (b) absortividad a y absortividad molar ε.

***24.3.** Identifique factores que hagan que la relación de la ley de Beer se desvíe de la linealidad.

24.4. Describa la diferencia entre desviaciones «reales» de la ley de Beer y las debidas a factores instrumentales o químicos.

24.5. ¿En qué se parecen una transición electrónica y una vibratoria y en qué se diferencian?

24.6. Calcule la frecuencia en hertzios de
- *(a) un haz de rayos X con longitud de onda de 2.97 Å.
- (b) una línea de emisión del cobre a 324.7 nm.
- *(c) la línea que produce a 632.8 nm un láser de He-Ne.
- (d) la salida de un láser de CO_2 a 10.6 μm.
- *(e) un pico de absorción infrarrojo a 3.75 μm.
- (f) un haz de microondas a 1.86 cm.

24.7. Calcule la longitud de onda en centímetros de
- *(a) la trasmisión de una torre de control aeroportuaria a 118.6 MHz.
- (b) un VOR (sistema auxiliar de radionavegación) que trasmite a 114.10 kHz.
- *(c) una señal de resonancia magnética a 135 MHz.
- (d) un pico de absorción infrarroja con número de onda de 1375 cm^{-1}.

24.8. Un espectrómetro infrarrojo sencillo característico abarca un intervalo de longitudes de onda de 3-15 μm. Exprese su intervalo: (a) en número de onda, y (b) en hertzios.

***24.9.** Un refinado instrumento de radiación ultravioleta/visible/cuasi-infrarroja tiene un intervalo de longitudes de onda de 185-3000 nm. ¿Cuáles son sus intervalos en número de onda y frecuencia?

***24.10.** Calcule la frecuencia en hertzios y la energía en joules de un fotón de rayos X con longitud de onda de 2.35 Å.

24.11. Calcule la longitud de onda y energía en joules relacionada con una señal a 220 MHz.

24.12. Calcule la longitud de onda de
- *(a) la línea de sodio a 589 nm en una solución acuosa con índice refractario de 1.27.
- (b) la salida de un láser de He-Ne a 632.8 nm cuando atraviesa un trozo de cuarzo con índice refractario de 1.55.

24.13. Indique cuáles son las unidades de absortividad cuando la longitud de trayecto viene dada en centímetros y la concentración se expresa en
- *(a) partes por millón.
- (b) microgramos por litro.
- *(c) peso-volumen porcentual.
- (d) gramos por litro.

24.14. Exprese las absorbancias siguientes en porcentaje de transmitancia:
- *(a) 0.0350
- (b) 0.936
- *(c) 0.310
- (d) 0.232
- *(e) 0.494
- (f) 0.104

24.15. Convierta los siguientes datos de transmitancia en absorbancia:
- *(a) 22.7%
- (b) 0.567
- *(c) 31.5%
- (d) 7.93%
- *(e) 0.103
- (f) 58.2%

24.16. Calcule el porcentaje de transmitancia de soluciones cuya absorbancia es el doble de las mencionadas en el Problema 24.14.

24.17. Calcule la absorbancia de soluciones con la mitad de la transmitancia de las que emplean en el Problema 24.15.

24.18. Evalúe las cantidades restantes de la tabla adjunta. Cuando sea necesario use 200 como masa molar del analito.

	A	%T	ε	a	b	c	
			L mol^{-1} cm^{-1}	cm^{-1} ppm^{-1}	cm	M	ppm
*(a)	0.172		4.23×10^3		1.00		
(b)		44.9		0.0258		1.35×10^{-4}	
*(c)	0.520		7.95×10^3		1.00		
(d)		39.6		0.0912			1.76
*(e)			3.73×10^3		0.100	1.71×10^{-3}	
(f)		83.6			1.00	8.07×10^{-6}	
*(g)	0.798				1.50		33.6
(h)		11.1	1.35×10^4			7.07×10^{-5}	
*(i)		5.23	9.78×10^3				5.24
(j)	0.179				1.00	7.19×10^{-5}	

***24.19.** Una solución que contiene 8.75 ppm de $KMnO_4$ tiene una transmitancia de 0.743 en una celda de 1.00 cm a 520 nm. Calcule la absortividad molar de la especie.

24.20. El berilio(II) forma un complejo con la acetilacetona (166.2 g/mol). Determine la absortividad molar del complejo teniendo en cuenta que una solución de 1.34 ppm tiene una transmitancia de 55.7% cuando se mide en una celda de 1.00 cm a 295 nm, la longitud de onda de absorción máxima.

***24.21.** A 580 nm, la longitud de onda de absorción máxima, el complejo $FeSCN^{2+}$ tiene una absortividad molar de 7.00×10^3 L cm^{-1} mol^{-1}. Calcule:

(a) la absorbancia de una solución 3.75×10^{-5} M del complejo a 580 nm en una celda de 1.00 cm.

(b) la absorbancia de una solución cuya concentración es el doble que en el párrafo precedente.

(c) la transmitancia de las soluciones descritas en los dos párrafos anteriores.

(d) la absorbancia que tiene una solución con la mitad de la transmitancia correspondiente al párrafo (a).

***24.22.** Una alícuota de 5.00 mL de una solución que contiene 5.94 ppm de hierro(III) se trata con un exceso apropiado de KSCN y se diluye hasta 50.0 mL. ¿Cuál es la absorbancia de la solución resultante a 580 nm en una celda de 2.50 cm? Véanse los datos de absortividad en el Problema 24.21.

24.23. Una solución que contiene el complejo formado entre el bismuto(III) y tiourea tiene absortividad molar de 9.32×10^3 L cm^{-1} mol^{-1} a 470 nm.

(a) ¿Cuál es la absorbancia de una solución 6.24×10^{-5} M del complejo a 470 nm en una celda de 1.00 cm?

(b) ¿Cuál es el porcentaje de transmitancia de la solución descrita en el párrafo anterior?

(c) ¿Cuál es la concentración molar del complejo en una solución con la absorbancia descrita en el párrafo (a) cuando se mide a 470 nm en una celda de 5.00 cm?

***24.24.** El complejo formado entre cobre(I) y 1,10-fenantrolina tiene absortividad molar de 7000 L cm^{-1} mol^{-1} a 435 nm, la longitud de onda de absorción máxima. Calcule:

(a) la absorbancia de una solución 6.77×10^{-5} M del complejo cuando se mide en una celda de 1.00 cm a 435 nm.

(b) el porcentaje de transmitancia de la solución del párrafo anterior.

(c) la concentración de una solución que en una celda de 5.00 cm tiene la misma absorbancia que la solución del párrafo (a).

(d) la longitud de trayecto en una solución 3.40×10^{-5} M del complejo necesaria para obtener una absorbancia que sea la misma de la solución del párrafo (a).

***24.25.** Una solución con absorbancia «verdadera» [$A = -\log (P/P_0)$] de 2.10 se coloca en un espectrofotómetro con porcentaje de luz parásita (P_s/P_0) de 0.75. ¿Qué absorbancia A' se mediría? ¿Qué porcentaje de error resultaría?

24.26. Un compuesto X se determina mediante espectrofotometría UV/visible. Se prepara una curva de calibración a partir de soluciones patrón de X, con los resultados siguientes: 0.50 ppm, $A = 0.24$; 1.5 ppm, $A = 0.36$; 2.5 ppm, $A = 0.44$; 3.5 ppm, $A = 0.59$, y 4.5 ppm, $A = 0.70$. Halle la pendiente e intersección de la curva de calibración, el error estándar de y, la concentración de la solución de concentración X desconocida y la desviación estándar de la concentración de X. Prepare una gráfica de la curva de calibración y determine manualmente la concentración desconocida a partir de esa gráfica.

***24.27.** Una forma habitual de determinar el fósforo en la orina es tratar la muestra con molibdeno(VI) después de separar las proteínas y luego reducir el 12-molibdofosfato resultante con ácido ascórbico para obtener una especie de color azul intenso, llamado azul de molibdeno. La absorbancia puede medirse a 650 nm. Un paciente produce 1122 mL de orina en 24 horas.

Se trata una alícuota de 1.00 mL de la muestra con molibdeno(VI) y se diluye hasta 50.00 mL. Se prepara una curva de calibración al tratar alícuotas de 1.00 mL de soluciones patrón de fosfato de la misma manera que la muestra de orina. Las absorbancias de los patrones y la muestra de orina se determinan a 650 nm y se obtienen los siguientes resultados:

Solución	Absorbancia a 650 nm
1.00 ppm P	0.230
2.00 ppm P	0.436
3.00 ppm P	0.638
4.00 ppm P	0.848
Muestra de orina	0.518

(a) Averigüe la pendiente, intersección y error estándar de y de la curva de calibración. Prepare una gráfica de dicha curva. Determine el número de partes por millón de P en la muestra de orina y su desviación estándar. Compare esta concentración con la obtenida directamente a partir de la curva de calibración.

(b) ¿Cuál es la masa en gramos de fósforo que elimina diariamente el paciente?

(c) ¿Cuál es la concentración de fosfato en la orina (en mM)?

24.28. El nitrito se determina habitualmente con un procedimiento colorimétrico en el que se emplea la denominada reacción de Griess. En esta reacción, la muestra que contiene nitrito reacciona con sulfanilimida y N-(1-Naftil) etilenodiamina, con la formación de una especie de color que absorbe radiación a 550 nm. El empleo de un instrumento de análisis de flujo automatizado permite obtener los resultados siguientes para soluciones patrón de nitrito y una muestra que contiene una cantidad desconocida:

Solución	Absorbancia a 550 nm
2.00 μM	0.065
6.00 μM	0.205
10.00 μM	0.338
14.00 μM	0.474
18.00 μM	0.598
Desconocida	0.402

(a) Halle la pendiente, intersección y desviación estándar de la curva de calibración.

(b) Prepare una gráfica de la curva de calibración.

(c) Determine la concentración del nitrito en la muestra y su desviación estándar.

24.29. La constante de equilibrio de la reacción

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

es 4.2×10^{14}. La absortividad molar de las dos especies principales en una solución de $K_2Cr_2O_7$ es

λ (nm)	$\varepsilon_1(CrO_4^{2-})$	$\varepsilon_2(Cr_2O_7^{2-})$
345	1.84×10^3	10.7×10^2
370	4.81×10^3	7.28×10^2
400	1.88×10^3	1.89×10^2

Se preparan cuatro soluciones mediante la disolución de 4.00, 3.00, 2.00 y 1.00×10^{-4} moles de $K_2Cr_2O_7$ en agua y la dilución hasta 1.00 L en una solución amortiguadora o tampón con pH 5.60. Calcule la absorbancia teórica (en celdas de 1.00 cm) de cada solución y prepare una gráfica de los datos para: (a) 345 nm; (b) 370 nm, y (c) 400 nm.

24.30. Problema desafío (alto grado de dificultad). El NIST tiene una base de datos de los espectros de elementos químicos en *http://physlab2.nist.gov/*. Los siguientes niveles de energía para el litio proceden de esa base de datos:

Configuración electrónica	Nivel (eV)
$1s^2 2s^1$	0.00000
$1s^2 2p^1$	1.847819
	1.847861
$1s^2 3s^1$	3.373130
$1s^2 3p^1$	3.834260
	3.834260
$1s^2 3d^1$	3.878609
	3.878614
$1s^2 4s^1$	4.340944
$1s^2 4p^1$	4.521650
	4.521650
$1s^2 4d^1$	4.540722
	4.540725

(a) Prepare un diagrama parcial de niveles de energías similar al de la Figura 24.20. Rotule cada nivel de energía con su orbital correspondiente. Busque la primera energía de ionización del litio en la página web del NIST e indíquelo con una línea horizontal en el diagrama.

(b) En la página web del NIST, haga clic en el vínculo Physical Reference Data. Localice el vínculo Atomic Spectral Database y haga clic en él y en el icono Lines. Utilice el formulario para obtener las líneas espectrales de li-

tio(I) entre 300 y 700 nm, incluida la información de niveles de energía. Tome nota de que la tabla obtenida contiene la longitud de onda, intensidad relativa y cambios de la configuración de electrones para las transiciones que originan cada línea. Añada las líneas de conexión al diagrama parcial de niveles de energía del párrafo (a) para ilustrar las transiciones y rotule cada línea con la longitud de onda de la emisión. ¿Qué transiciones del diagrama corresponden a dobletes?

(c) Utilice los datos de intensidad frente a longitud de onda obtenidos en el párrafo (b) para desarrollar un espectro de emisión del litio. ¿Cuál sería el color de la llama si coloca una muestra con $LiCO_3$?

(d) Describa de qué manera el espectro de llama de un compuesto iónico de litio, como el $LiCO_3$, muestra el espectro de los átomos neutros de litio.

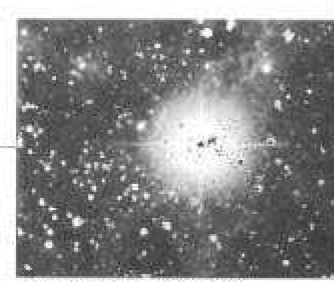
(e) Al parecer, no existen líneas de emisión del litio en el intervalo 544-610 nm. ¿Por qué?

(f) Describa la manera de utilizar la información obtenida en este problema para detectar la presencia del litio en la orina. ¿Cómo determinaría cuantitativamente dicho elemento?

CAPÍTULO 25

Instrumentos de espectrometría óptica

La estrella brillante que aparece en el centro de la fotografía es la Supernova 1987a, que fue la primera supernova detectable a simple vista en más de 400 años. Los puntos negros que aparecen sobre la imagen de la estrella fueron producidos superponiendo el negativo de una foto tomada 2 años antes de la aparición de la supernova, el 23 de febrero de 1987. La aparición de la supernova coincidió con una época inusual de neutrinos que fue captada por el detector subterráneo Irvine Michigan Brookhaven. El detector consta de un volumen de 6800 metros cúbicos de agua, rodeado por 2048 tubos fotomultiplicadores de larga área y alta sensibilidad, y está alojado en una mina de sal bajo el lago Erie. Se considera que se ha producido un neutrino cuando al menos 20 de estos multiplicadores detectan un impulso de radiación Cherenkov azul proveniente del impacto de neutrinos con las moléculas de agua del detector, dentro de una ventana temporal de 55 ns. Este detector y otros similares fueron construidos con el propósito de detectar la desintegración espontánea de protones en las moléculas de agua. Estos son experimentos a muy largo plazo y los datos del detector se registran continuamente. En consecuencia, el detector fue designado para la observación de la ráfaga de neutrinos procedentes de la Supernova 1987a. El fotomultiplicador es uno de los detectores de radiación que se describirán en este capítulo.



© Anglo-Australian Observatory/David Malin Images

Los componentes básicos de instrumentos analíticos utilizados en la espectroscopia de absorción y también en la espectroscopia de emisión y fluorescencia, son notablemente semejantes en su función y en los requisitos generales de funcionamiento, independientemente de que los instrumentos estén diseñados para radiación ultravioleta (UV), visible o infrarroja (IR). Por tanto, a estos dispositivos se los describe con frecuencia como ***instrumentos ópticos*** *aunque la sensibilidad del ojo se limita sólo a la región visible. En este capítulo se examinarán primero las características de los componentes comunes de todos los instrumentos ópticos. Después se considerarán las características de los instrumentos típicos diseñados para la espectroscopia de absorción UV, visible e IR.*

Con frecuencia se dice que las regiones ultravioleta/visible e infrarroja del espectro son la región óptica. Aun cuando el nervio óptico sólo responde a la radiación visible, las otras regiones se incluyen porque en ellas se emplean lentes, espejos, prismas y rejillas similares, y éstas funcionan de forma comparable. Por esa razón, a la espectroscopia en las regiones ultravioleta/visible e infrarroja se la conoce a menudo como espectroscopia óptica.

25A COMPONENTES DE LOS EQUIPOS E INSTRUMENTOS

La mayoría de los equipos de espectroscopia que se utilizan en las regiones UV/visible e IR tienen hasta cinco componentes: (1) una fuente estable de energía radiante; (2) un selector de longitudes de onda que aísla una región limitada del espectro para su medida; (3) uno o varios recipientes con muestras; (4) un detector de radiación que convierte la energía radiante en una señal eléctrica medible; y (5) una unidad de procesamiento y lectura de señales que habitualmente consiste en un equipo electró-

nico y un computador en los instrumentos más modernos. La Figura 25.1 ilustra las tres configuraciones de instrumentos básicos para realizar medidas para espectroscopia óptica. Como se puede ver en la figura, los componentes (3), (4) y (5) tienen configuraciones similares para cada tipo de medida.

Las dos primeras disposiciones, para espectroscopia de absorción y fluorescencia, requieren una fuente de radiación externa. En las medidas de absorción (véase la Figura 25.1a), se mide la atenuación de la fuente de radiación a una longitud de onda seleccionada. En las medidas de fluorescencia (véase la Figura 25.1b), la fuente excita la muestra y provoca la emisión de una radiación característica, la cual suele me-

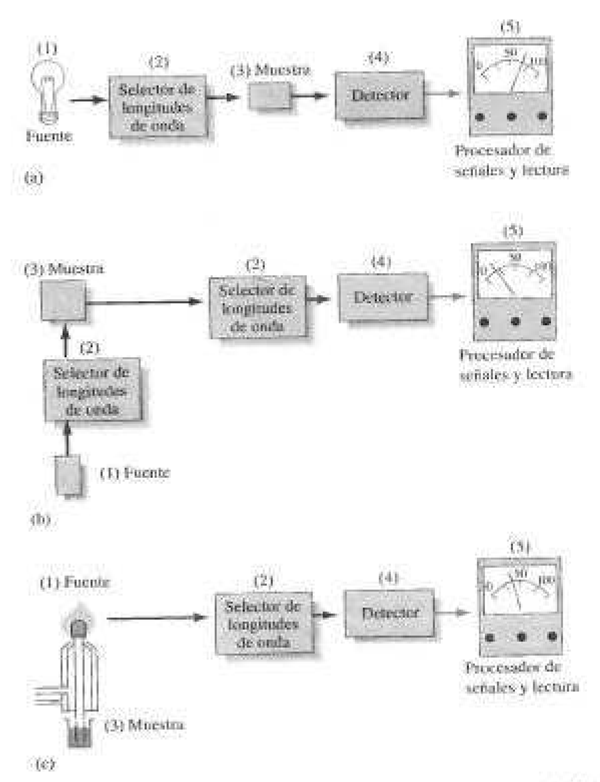


Figura 25.1. Componentes de distintos tipos de instrumentos de espectroscopia óptica. En (a) se muestra la alineación para medidas de absorción. Observe que la fuente de radiación de la longitud de onda seleccionada se envía a través de la muestra, y la radiación transmitida se mide por la unidad de detección, procesamiento de la señal y lectura. En algunos instrumentos, la posición de la muestra y el selector de longitudes de onda se invierten. En (b) se muestra la configuración para medidas de fluorescencia. Aquí se requieren dos selectores de longitudes de onda para seleccionar las correspondientes a la excitación y la emisión. La fuente de radiación seleccionada incide en la muestra y la radiación emitida se mide generalmente a ángulos rectos para evitar la dispersión. En (c) se muestra la configuración para la espectroscopia de emisión, donde una fuente de energía térmica, como una llama o plasma, produce un vapor del analito que emite radiación la cual se aísla por el selector de longitudes de onda y se convierte en una señal eléctrica en el detector.

dirse a un ángulo de 90 grados con respecto al haz incidente de la fuente. En la espectroscopia de emisión (véase la Figura 25.1c), la muestra misma es el emisor y no se necesita una fuente externa de radiación. En los métodos de emisión, la muestra suele ser introducida en un plasma o una llama, lo que proporciona la suficiente energía térmica para hacer que la muestra emita una radiación característica. Los métodos de fluorescencia y emisión se describen con más detalle en los Capítulos 27 y 28, respectivamente.

25A.1. Materiales ópticos

En un instrumento de espectroscopia óptica, las células, ventanas, lentes, espejos y elementos de selección de longitudes de onda deben transmitir radiación en la región de las longitudes de onda que se empleen. La Figura 25.2 muestra el rango de longitudes de onda útiles para varios materiales ópticos que se emplean en las regiones UV, visible e IR del espectro. El vidrio común de silicato es adecuado para utilizar en la región visible y tiene la notable ventaja de su bajo costo. En la región UV y en longitudes de onda menores de 380 nm, el vidrio empieza a absorber y es necesario sustituirlo por sílice fundido o cuarzo. Tanto el vidrio como el cuarzo y la sílice fundida absorben en la región IR a longitudes de onda mayores de 2,5 μm. Por lo tanto, los elementos ópticos para espectrometría IR están hechos de sales de haluros o, en algunos casos, materiales poliméricos.

25A.2. Fuentes espectroscópicas

Una fuente apropiada para estudios espectroscópicos debe generar un haz de radiación suficientemente energético para que su detección y medida sean fáciles de realizar. Además, el voltaje de salida debe ser estable durante periodos de tiempo razonables. Normalmente, para tener una buena estabilidad se requiere un suministro de energía bien regulado que le proporcione energía eléctrica a la fuente. Las fuentes espectroscópicas son de dos tipos: **fuentes continuas**, que emiten una radiación

Una fuente continua proporciona una amplia distribución de longitudes de onda dentro de un rango particular del espectro. Esta distribución se conoce como un **espectro continuo**.

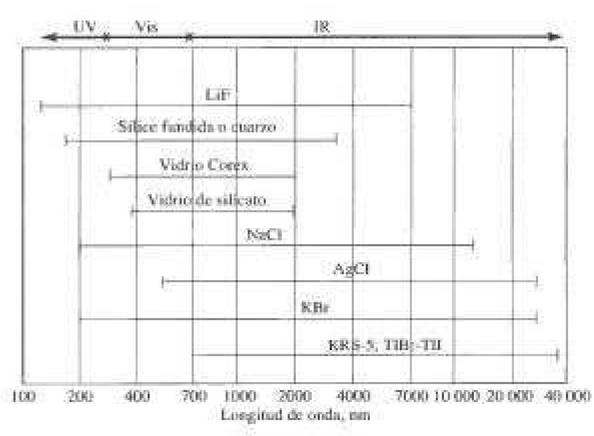


Figura 25.2. Rangos de transmitancia para varios materiales ópticos. El vidrio común es bueno para la región visible, pero en la región UV (<380 nm) es necesario utilizar sílice fundida o cuarzo. Las sales de haluros (KBr, NaCl, AgCl) se usan con frecuencia en la región IR, pero tienen la desventaja de ser muy caras y en ocasiones solubles en agua.

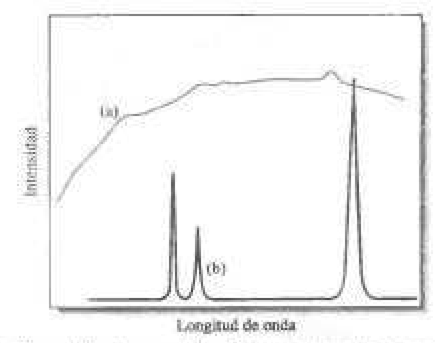
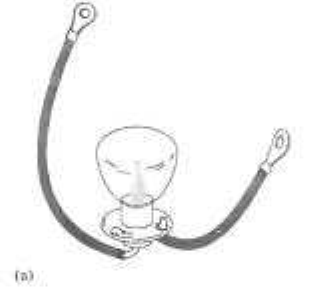


Figura 25.3. Tipos de fuentes espectrales. El espectro de una fuente continua (a) es mucho más ancho que el de una fuente de líneas (b).



(a)

Intensidad

500 1000 1500 2000

Longitud de onda, nm

(b)

Figura 25.4. (a) Lámpara de tungsteno como las que se utilizan en espectroscopia y su espectro (b). La intensidad de la fuente de tungsteno suele ser bastante baja a longitudes de onda inferiores a 350 nm. Observe que la intensidad alcanza un máximo en la región del IR cercano (en este caso, ~1200 nm).

cuya intensidad varía de manera gradual en función de la longitud de onda, y **fuentes lineales**, que emiten un número limitado de líneas espectrales, cada una de las cuales abarca un rango de longitudes de onda muy limitado. La diferencia entre esas fuentes se ilustra en la Figura 25.3. Las fuentes se pueden clasificar también como **fuentes continuas**, que emiten una radiación constante con respecto al tiempo, o **fuentes pulsantes**, que emiten radiación en forma interrumpida a modo de ráfagas.

Fuentes continuas para la región ultravioleta/visible

Las fuentes continuas más empleadas en el rango UV/visible se encuentran en la Tabla 25.1. Una lámpara ordinaria de filamento de tungsteno proporciona una distribución de longitudes de onda desde 320 a 2500 nm (Figura 25.4). Estas lámparas funcionan generalmente a una temperatura cercana a 2900 K, lo que produce una radiación útil entre 350 y 2200 nm aproximadamente.

Las lámparas de tungsteno/halógeno, también llamadas lámparas de cuarzo/halógeno, contienen una pequeña cantidad de yodo dentro de la cubierta de cuarzo donde está alojado el filamento. El cuarzo permite que el filamento funcione a una temperatura próxima a 3500 K, lo que produce mayores intensidades y amplía el rango de la lámpara hasta parte de la región UV. Una lámpara de tungsteno/halógeno tiene una vida útil de más del doble que una lámpara de tungsteno común, porque la vida útil de esta última está limitada por la sublimación del tungsteno del filamento. En

TABLA 25.1
Fuentes continuas para espectroscopia óptica

Fuente	Regiones de longitudes onda, nm	Tipo de espectroscopia
Lámparas de arco de xenón	250-600	Fluorescencia molecular
Lámparas H_2 y D_2	160-380	Absorción molecular UV
Lámpara de tungsteno/halógeno	240-2500	Absorción molecular UV/visible/IR cercano
Lámpara de tungsteno	350-2200	Absorción molecular visible/IR cercano
Lámpara de Nernst	400-20 000	Absorción molecular IR
Alambre de nicromo	750-20 000	Absorción molecular IR
Globar	1200-40 000	Absorción molecular IR

presencia de yodo, el tungsteno sublimado reacciona y cede moléculas de WI_2 gaseoso que luego se difunden de nuevo hacia el filamento caliente y allí se descomponen y vuelven a depositarse como átomos de W. Estas lámparas encuentran cada vez más aplicaciones en los instrumentos modernos de espectroscopia, en virtud de su gama de longitudes de onda más amplio, su mayor intensidad y su más larga vida.

Las lámparas de deuterio (y también las de hidrógeno) se utilizan más a menudo para proporcionar una radiación continua en la región UV. Una lámpara de deuterio consta de un tubo cilíndrico que contiene deuterio a baja presión, con una ventana de cuarzo por la que sale la radiación (Figura 25.5). El mecanismo por el cual esta fuente produce una radiación continua implica la formación de una molécula excitada D_2^* (o H_2^*) por absorción de energía eléctrica. A continuación, esta especie se disocia para producir dos átomos de hidrógeno o de deuterio más un fotón ultravioleta. Las reacciones para el hidrógeno son

$$H_2 + E_e \rightarrow H_2^* \rightarrow H' + H'' + h\nu$$

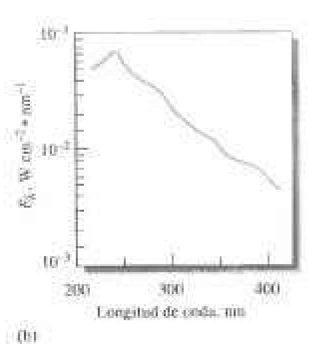
donde E_e es la energía eléctrica absorbida por la molécula. La energía para el proceso total es

$$E_e = E_{H_2^*} = E_{H'} + E_{H''} + h\nu$$

donde $E_{H_2^*}$ es la energía cuantizada fija de H_2^*, y H' y H'' son las energías cinéticas de los dos átomos de hidrógeno. La suma de las energías de estos dos últimos puede variar entre cero y $E_{H_2^*}$. Así, la energía y la frecuencia del fotón pueden variar también dentro de este rango de energía. Es decir, cuando las dos energías cinéticas son pequeñas, $h\nu$ es grande, y cuando las dos energías son grandes, $h\nu$ es pequeña. El resultado es que las lámparas de hidrógeno producen un espectro continuo verdadero desde 160 nm hasta el inicio de la región visible. La mayoría de las lámparas modernas que se utilizan para generar radiación ultravioleta contienen deuterio y son de bajo voltaje; en ellas se forma un arco entre un filamento caliente recubierto de óxido, y un electrodo de metal (véase la Figura 25.5a). El filamento caliente proporciona electrones para mantener una corriente directa a un potencial de 40 V aproximadamente; se necesita una fuente de potencia regulada para que las intensidades sean constantes. Tanto la lámpara de deuterio como la de hidrógeno proporcionan un espectro continuo útil en la región de 160 a 375 nm, como muestra la Figura 25.5b. Sin embargo, la lámpara de deuterio se utiliza más que la de hidrógeno porque su luz es más intensa. A longitudes de onda mayores (>360 nm), las lámparas generan líneas de emisión que se superponen en el continuo. Estas líneas son interferencias en muchas aplicaciones, pero resultan útiles para calibrar la longitud de onda de instrumentos de absorción.



(a)



(b)

Figura 25.5. (a) Lámpara de deuterio del tipo utilizado en espectrofotómetros y (b) su espectro. Observe que la máxima intensidad se produce a ~225 nm. Normalmente, los instrumentos cambian del deuterio al tungsteno a ~350 nm.

Otras fuentes ultravioleta/visibles

Además de las fuentes continuas que acabamos de describir, las fuentes de líneas también son importantes para utilizarse en la región UV/visible. Las lámparas de arco de mercurio a baja presión son fuentes muy comunes que se utilizan en detectores de cromatografía para líquidos. La línea dominante que emiten estas fuentes es a 253.7 nm del Hg. Las lámparas de cátodo hueco son también fuentes lineales muy comunes que se utilizan específicamente en espectroscopia de absorción atómica, como se comenta en el Capítulo 28. Los láseres (véase el Recuadro 25.1) se emplean también en espectroscopia molecular y atómica, tanto en aplicaciones de una sola longitud de onda como para aplicaciones de exploración o barrido. Los láseres de colores se pueden utilizar para hacer un barrido de un intervalo de longitudes de onda de varios cientos de nanómetros cuando se utiliza más de un color.

RECUADRO 25.1

Fuentes láser: La luz fantástica

Los láseres han llegado a ser fuentes útiles en ciertos tipos de espectroscopia analítica. Para entender cómo funciona un láser, considere un conjunto de átomos o moléculas que interactúan con una onda electromagnética. Para simplificar, consideraremos que los átomos o las moléculas tienen dos niveles de energía: un nivel 2 alto con energía E_2 y un nivel 1 bajo con energía E_1. Si la onda electromagnética tiene una frecuencia que corresponda a la diferencia de energía entre los dos niveles, la especie excitada en el nivel 2 puede ser estimulada para que emita radiación de la misma frecuencia y fase que la onda electromagnética original. Cada **emisión estimulada** genera un fotón, mientras que cada absorción suprime un fotón. El número de fotones por segundo, conocido como el **flujo radiante Φ**, cambia con la distancia cuando la radiación interactúa con el conjunto de átomos o moléculas. El cambio del flujo, $d\Phi$, es proporcional al flujo mismo, a la diferencia en las poblaciones de los niveles, $n_2 - n_1$, y a la longitud del trayecto de la interacción, dz, según

$$d\Phi = k\Phi(n_2 - n_1)\,dz$$

donde k es una constante de proporcionalidad relacionada con la absortividad de la especie que realiza la absorción. Si se logra que la población del nivel alto sea mayor que la del nivel bajo, habrá una ganancia neta de flujo y el sistema se comportará como un amplificador. Si $n_2 > n_1$, se dice que el sistema atómico o molecular es un **medio activo** y ha sufrido una **inversión de la población**. El amplificador resultante se conoce como **láser**, letras iniciales de **l**ight **a**mplification by **s**timulated **e**mission of **r**adiation (luz amplificada por emisión de radiación estimulada).

El amplificador óptico se puede convertir en un oscilador, colocando el medio activo dentro de una cavidad resonante formada por dos espejos como muestra la Figura 25R.1. Cuando la ganancia del medio activo es igual a las pérdidas del sistema comienza la oscilación del láser.

La inversión de la población se logra a menudo con un sistema atómico o molecular de múltiples niveles en el que el proceso de excitación, llamado **bombeo**, se consigue por medios eléctricos, por métodos ópticos o mediante reacciones químicas. En algunos casos, la inversión de la población puede mantenerse para producir un rayo de salida de **onda continua** (CW) que es continuo con respecto al tiempo. En otros casos, la acción de láser es de **terminación autónoma**, de modo que el láser funciona en una modalidad pulsante para producir una secuencia de impulsos o para que su acción consista en una sola descarga[1].

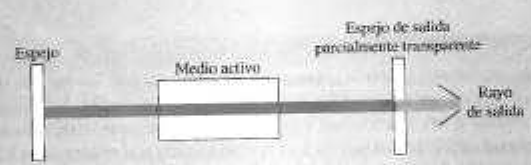


Figura 25R.1. Cavidad láser. La onda electromagnética viaja hacia atrás y adelante entre los espejos, y en cada paso es amplificada. El espejo de salida es parcialmente transparente para que sólo una fracción del rayo logre salir de la cavidad.

[1] Para información adicional, véase J. D. Ingle Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.

Hay muchos tipos de láseres. Los primeros láseres fueron los **láseres de estado sólido**, en los que el medio activo era un cristal de rubí. Además del láser de rubí hay muchas otras variedades en estado sólido. Un material muy empleado contiene una pequeña concentración de Nd^{3+} incluida en una combinación de itrio-aluminio-granate (YAG). El material activo tiene la forma de una varilla y es bombeado ópticamente por medio de una lámpara de destello, como muestra la Figura 25R.2a. Las transiciones correspondientes aparecen en la Figura 25R.2b. El láser Nd:YAG genera pulsos de nanosegundos con una potencia de salida muy alta a una longitud de onda de 1.06 μm. El láser Nd:YAG es una fuente de bombeo de colores sintonizables.

El láser de helio-neón (He-Ne) es un **láser de gas** muy común que opera en la modalidad de onda continua (CW). Se emplea mucho como auxiliar óptico de alineación y como fuente para algunos tipos de espectroscopia. El láser de nitrógeno se basa en una transición de la molécula de nitrógeno a 337.1 nm. Es un láser de impulsos de terminación autónoma que requiere un pulso eléctrico muy corto para bombear las transiciones apropiadas. El láser de N_2 también es muy común para bombear láseres de colores sintonizables, como se explicará más adelante. Los láseres **excimer**, acrónimo de *excited dimer* o *trimer* (atenuador o compensador excitado), figuran entre los láseres de gas más recientes. Los láseres excimer de haluros gaseosos enrarecidos fueron utilizados por primera vez en 1975. Es un tipo muy común de láser que contiene una mezcla de Ar, F_2 y He y produce excímeros de ArF cuando se somete a una descarga eléctrica. El láser excimer es una fuente importante de UV para estudios fotoquímicos en aplicaciones de fluorescencia y para bombear láseres de colores sintonizables.

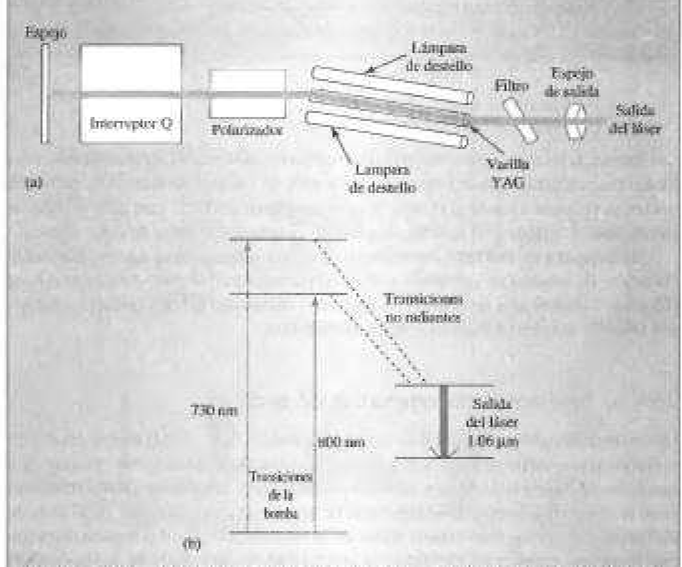


Figura 25R.2. Diagrama de un láser Nd:YAG (a) y niveles de energía (b). Las transiciones de bombeo se encuentran en la región roja del espectro, y la salida del láser se ubica enel infrarrojo cercano. El láser es bombeado con una lámpara de destellos. La región comprendida entre los dos espejos es la cavidad del láser.

(continúa)

Los **láseres de colorante** son líquidos y contienen un colorante fluorescente, como cualquiera rodamina, una cumarina o una fluoresceína. Se ha logrado que funcionen a longitudes de onda que van desde la región IR hasta la UV. Las transiciones suelen ocurrir entre el primer estado del singlete excitado y el estado fundamental. Los láseres pueden ser bombeados con lámparas de destello o con otro láser, como los anteriormente mencionados.

La operación se puede sostener en una gama continua de longitudes de onda del orden de 40 a 50 nm. La banda amplia en la que ocurren las transiciones hace que el láser de color pueda sintonizarse mediante la inserción en la cavidad láser de una rejilla, filtro, prisma o un interferómetro. Los láseres de colores son muy útiles para la espectroscopia de fluorescencia molecular y en muchas otras aplicaciones.

Los **láseres semiconductores**, también conocidos como **láseres de diodo**, logran la inversión de la población entre la banda de conducción y la banda de valencia de un diodo de unión *pn*. Se pueden emplear distintas composiciones del material semiconductor para producir diferentes longitudes de onda de salida. Los láseres de diodo pueden sintonizarse en pequeños intervalos de longitudes de onda. Esos láseres producen su salida en la región IR del espectro. Han llegado a ser sumamente útiles en reproductores de discos compactos, unidades CD-ROM, impresoras láser y aplicaciones espectroscópicas, como la espectroscopia de Raman.

La radiación láser es completamente direccional, espectralmente pura, coherente y de alta intensidad. Estas propiedades han hecho posibles muchas aplicaciones únicas en investigación que no son fáciles de lograr con fuentes convencionales. A pesar de las muchas ventajas de la ciencia y la tecnología láser, la utilización de los láseres en instrumentos analíticos es relativamente reciente. Todavía hoy, los láseres de alta potencia Nd:YAG y excimer son difíciles de alinear y utilizar. Podemos esperar muchos nuevos adelantos de la tecnología láser para un futuro cercano.

Fuentes continuas en la región infrarroja

Las fuentes continuas para radiación IR se obtienen calentando sólidos inertes. Una fuente denominada **Globar** consta de una varilla de carburo de silicio; la radiación infrarroja se emite cuando el Globar se calienta a unos 1500 °C mediante el paso de electricidad. La Tabla 25.1 muestra la gama de longitudes de onda de estas fuentes.

Una **lámpara de Nernst** es un cilindro de óxidos de circonio y de itrio que emite radiación IR cuando es calentado a alta temperatura por el paso de una corriente eléctrica. Las espirales de alambre de nicromo, calentadas eléctricamente, constituyen también fuentes de radiación de IR económicas.

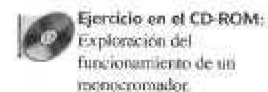
El **espectrógrafo** es un dispositivo que utiliza una rejilla para dispersar un espectro. Contiene una rendija de entrada para definir el área de la fuente que se va a observar. Una apertura grande en la salida permite que un amplio intervalo de longitudes de onda incida en un detector de múltiples longitudes de onda.
El **monocromador** es un dispositivo que contiene una rendija de entrada y una rendija de salida. Esta última se utiliza para aislar una pequeña banda de longitudes de onda. Las bandas se aíslan una por una y se pueden transmitir de forma secuencial haciendo girar la rejilla.
El **policromador** contiene múltiples rendijas de salida, por lo que es posible aislar varias bandas de longitudes de onda simultáneamente.

25A.3. Selectores de longitudes de onda

Los instrumentos espectroscópicos para las regiones UV y visible suelen estar provistos de uno o varios dispositivos para que la radiación medida quede restringida a una estrecha banda absorbida o emitida por el analito. Esos dispositivos refuerzan tanto la selectividad como la sensibilidad de un instrumento. Además, en el caso de las medidas de absorción —como vimos en la Sección 24C.2— las bandas de radiación estrechas reducen en alto grado la posibilidad de desviación de la ley de Beer debida a la radiación policromática. Muchos instrumentos utilizan un **monocromador** o **filtro** para aislar la banda de longitud de onda deseada para que sólo la banda objeto de interés sea detectada y medida. Otros instrumentos utilizan un **espectrógrafo** para desdoblar o dispersar las longitudes de onda de forma que puedan ser captadas por un detector de multicanales.

Monocromadores y policromadores

Los monocromadores tienen generalmente una rejilla de difracción (véase el Recuadro 25.3) para dispersar la radiación en sus longitudes de onda, como muestra la Figura 25.6a. Cuando se hace girar la rejilla se logra que diferentes longitudes de onda pasen a través de la rendija de salida. En los instrumentos más antiguos se usaban prismas con ese propósito (véase la Figura 25.6b). Así, la longitud de onda de salida de un monocromador puede variar de manera continua en un gran intervalo del espectro. El intervalo de longitudes de onda que pasan por un monocromador, denominadas **paso de banda espectral** o **ancho de banda efectiva**, puede ser menor que 1 nm en los instrumentos más caros o mayor de 20 nm en los sistemas baratos. Debido a la facilidad con que se pueden modificar la longitud de onda en un instrumento basado en un monocromador, estos sistemas se utilizan frecuentemente tanto en aplicaciones de barrido espectral como en otras en las que se requiere una longitud de onda fija. En los instrumentos que contienen un espectrógrafola configuración para la muestra y el selector de longitudes de onda se invierte en relación a la configuración que muestra la Figura 25.1. Igual que el monocromador, el espectrógrafo contiene una rejilla de difracción para dispersar el espectro. Sin embargo, el espectrógrafo no tiene rendija de salida que permita dispersar el espectro hacia un detector de longitudes de onda. Otros instrumentos que se utilizan en espectroscopia de emisión contienen un dispositivo denominado **policromador**, que tiene varias rendijas de salida y múltiples detectores. Esto permite la medida simultánea de muchas longitudes de onda discretas.


Ejercicio en el CD-ROM: Exploración del funcionamiento de un monocromador.

El ancho de banda efectiva de un selector de longitud de onda es la anchura de la banda de radiación en unidades de longitud de onda a la mitad de la altura de un máximo.

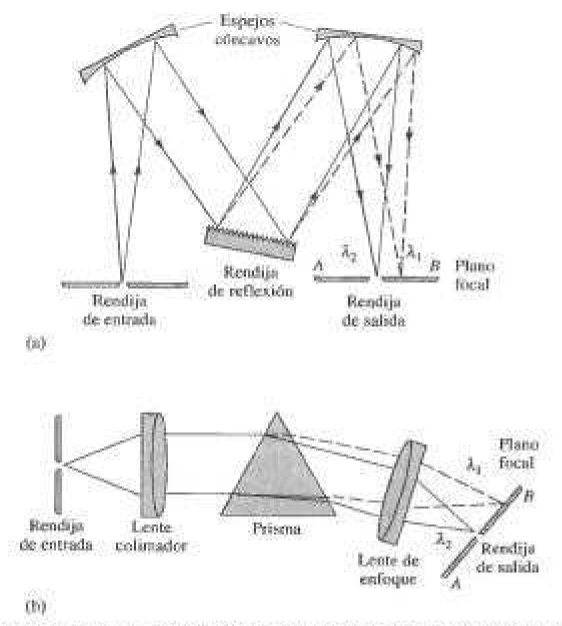


Figura 25.6. Tipos de monocromadores: (a) monocromador de rejilla; (b) monocromador de prisma. El monocromador mostrado en (a) es un diseño Czerny-Turner, mientras que el monocromador de prisma que aparece en (b) tiene un diseño Bunsen. En ambos casos, $\lambda_1 > \lambda_2$.

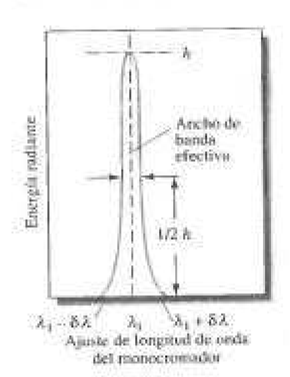


Figura 25.7. Lo que se observa en una rendija de salida cuando se explora con el monocromador desde $\lambda_1 - \delta\lambda$ hasta $\lambda_1 + \delta\lambda$.

La Figura 25.6a muestra el diseño de un monocromador de rejilla típico. La radiación procedente de una fuente entra al monocromador a través de una estrecha apertura rectangular o rendija. Entonces, la radiación es colimada por un espejo cóncavo, el cual produce un rayo paralelo que incide en la superficie de una rejilla de reflexión. La dispersión angular resulta de la difracción, que ocurre en la superficie reflectante. Con propósitos ilustrativos, la radiación que entra al monocromador se muestra como si estuviera formada solamente por dos longitudes de onda, λ_1 y λ_2, donde λ_1 es más larga que λ_2. La trayectoria de la radiación más larga después de reflejarse en la rejilla está representada por las líneas a trazos; las líneas continuas muestran la trayectoria de la longitud de onda más corta. Observe que la radiación con longitud de onda más corta λ_2 se refleja a partir de la rejilla a un ángulo más agudo que λ_1. Es decir, la **dispersión angular** de la radiación tiene lugar en la superficie de la rejilla. Las dos longitudes de onda se enfocan por otro espejo cóncavo sobre el **plano focal** del monocromador, donde aparecen como dos imágenes de la rendija de entrada, una para λ_1 y la otra para λ_2. Al hacer girar la rejilla, cualquiera de esas imágenes puede enfocarse en la rendija de salida. Si se coloca un detector en la rendija de salida del monocromador de la Figura 25.6a y se hace girar la rejilla, de modo que una de las líneas (λ_1) se explore a través de la rendija desde $\lambda_1 - \delta\lambda$ hasta $\lambda_1 + \delta\lambda$ ($\delta\lambda$ es una pequeña diferencia de longitudes de onda), a la salida del detector se puede observar la Figura 25.7[2]. El ancho de banda efectiva del monocromador, definido en la figura, depende del tamaño y la calidad del elemento dispersor, de la anchura de las rendijas y de la longitud focal del monocromador. Si éste es de alta calidad, se mostrará un ancho de banda efectiva de unas cuantas décimas de nanómetro o menos en la región ultravioleta/visible. Para la mayoría de las aplicaciones cuantitativas el ancho de banda efectiva de un monocromador es de 1 a 20 nm aproximadamente.

Muchos monocromadores están equipados con rendijas ajustables para ofrecer cierto control sobre el ancho de banda. Una rendija estrecha reduce la anchura de banda efectiva, pero disminuye también la energía del rayo emergente. Así, el ancho de banda mínimo que resulta práctico puede limitar la sensibilidad del detector. El análisis cualitativo requiere rendijas estrechas y un ancho de banda mínimo si el espectro está formado por máximos bien definidos. En cambio, en el análisis cuantitativo, las rendijas más anchas permiten operar al sistema detector con menor amplificación y esto, a su vez, hace que la respuesta sea mucho más fácil de reproducir.

Rejillas

La mayoría de los monocromadores tienen rejillas de réplicas, que se obtienen fabricando moldes de una rejilla maestra. Ésta consta de una superficie dura, pulida y ópticamente plana, en la que mediante una herramienta de diamante con forma adecuada se hace un buen número de surcos paralelos muy cercanos entre sí. La Figura 25.8 muestra una vista transversal amplificada de esos surcos característicos. Comúnmente, una rejilla para la región ultravioleta y visible contiene entre 300 y 2000 surcos/mm, siendo entre 1200 y 1400 de éstos el número más común. La construcción de una rejilla maestra apropiada es tediosa, prolongada y de coste elevado porque todos los surcos tienen que ser del mismo tamaño, exactamente paralelos e igualmente espaciados a lo largo de toda la rejilla (de 3 a 10 cm). Las réplicas de la rejilla se forman a partir de una rejilla maestra, mediante un proceso de moldeo en resina líquida que conserva casi perfectamente la precisión óptica de la rejilla maes-

[2] La función de rendija es aproximadamente triangular. Se combinan distintos factores relacionados con cada instrumento para producir la forma que muestra la Figura 25.7.

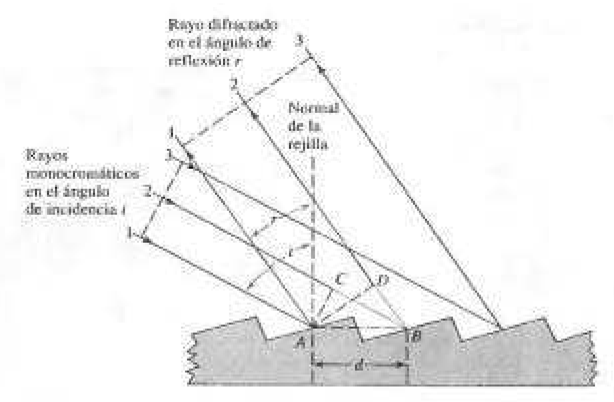


Figura 25.8. Mecanismo de difracción de una rejilla de tipo escalonado. El ángulo i a es el ángulo de rayo incidente; el ángulo r es el ángulo del rayo reflejado. La distancia entre los escalones sucesivos es d.

tra original sobre una superficie de resina transparente. Generalmente, esta superficie se hace reflectante con una capa de aluminio, oro o platino.

La rejilla escalonada Uno de los tipos más comunes de rejilla de reflexión es la rejilla escalonada. La Figura 25.8 muestra esquemáticamente este tipo de rejilla, la cual está ranurada o abrillantada para que tenga caras relativamente anchas en las que se produzca la reflexión, y también caras estrechas que no se utilizan[3]. Esta geometría permite una difracción muy eficaz de la radiación. En la figura, un rayo paralelo de radiación monocromática se acerca a la superficie de la rejilla en un ángulo i en relación con la normal de dicha rejilla. El rayo incidente está formado por tres rayos paralelos que crean un frente de ondas denominados 1, 2, 3. El rayo difractado se refleja a un ángulo r, que depende de la longitud de onda de la radiación. En el Recuadro 25.2 se demuestra que el ángulo de reflexión r se relaciona con la longitud de onda de la radiación incidente por medio de la ecuación

$$\mathbf{n}\lambda = d(\text{sen } i + \text{sen } r) \qquad (25.1)$$

La Ecuación 25.1 demuestra que hay varios valores de λ para un ángulo de difracción r dado. Así, si una línea de primer orden ($\mathbf{n} = 1$) de 900 nm se encuentra en r, las líneas de segundo orden (450 nm) y tercer orden (300 nm) aparecen también con este ángulo. Comúnmente, la línea de primer orden es la más intensa, y es posible diseñar rejillas que concentren en este orden hasta el 90% de la intensidad incidente. En general, las líneas de órdenes más altos pueden suprimirse utilizando filtros. Por ejemplo, el vidrio, que absorbe radiación por debajo de 350 nm, elimina los espectros de orden alto asociados a la radiación de primer orden en la mayor parte de la región visible.

[3] La rejilla escalonada (*echellette grating*) se abrillanta para poder utilizarla con órdenes relativamente bajos, pero para órdenes altos (>10) se utiliza la **rejilla escalonada** (*echelle grating*). La rejilla escalonada a menudo se emplea con un segundo elemento dispersor, como un prisma, para seleccionar órdenes superpuestos y proporcionar dispersión cruzada. Para más detalles sobre rejillas escalonadas y su forma de empleo, véanse D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5.ª ed., Sección 10A.3. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998; y J. D. Ingle Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Sección 3.5. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.

RECUADRO 25.2

Derivación de la Ecuación 25.1

En la Figura 25.8 se ilustran rayos paralelos de radiación monocromática señalados como 1 y 2 que llegan a dos de las caras anchas con un ángulo incidente *i* respecto a la normal de la rejilla. La interferencia constructiva máxima se produce con el ángulo reflejado *r*. El rayo 2 recorre una distancia mayor que el rayo 1; la diferencia es igual a $\overline{CB} + \overline{BD}$. Para que se produzca la interferencia constructiva, esta diferencia debe ser igual a $\mathbf{n}\lambda$:

$$\mathbf{n}\lambda = \overline{CB} + \overline{BD}$$

donde **n**, un número entero pequeño, recibe el nombre de **orden de difracción**. Sin embargo, observe que el ángulo *CAB* es igual al ángulo *i* y que el ángulo *DAB* es idéntico al ángulo *r*. Por lo tanto, según a la trigonometría,

$$\overline{CB} = d \text{ sen } i$$

donde *d* es el espacio entre las superficies reflectantes. También se ve que

$$\overline{BD} = d \text{ sen } r$$

Sustituyendo las dos últimas expresiones en la primera se obtiene la Ecuación 25.1. Es decir,

$$\mathbf{n}\lambda = (\text{sen } i + \text{sen } r)$$

Observe que cuando la difracción tiene lugar a la izquierda de la normal de la rejilla, los valores de **n** son positivos, y cuando la difracción ocurre a la derecha de la normal de la rejilla, **n** es negativa. Así, $\mathbf{n} = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ y así sucesivamente.

Una de las ventajas de un monocromador con rejilla escalonada es que, a diferencia de un monocromador de prisma, la dispersión de la radiación a lo largo del plano focal es lineal para todos los fines prácticos. La Figura 25.9 demuestra esta propiedad. La dispersión lineal de una rejilla simplifica considerablemente el diseño de monocromadores.

Rejillas cóncavas Es posible formar rejillas sobre una superficie cóncava de manera muy similar a como se hace en una superficie plana. Una rejilla cóncava permite diseñar un monocromador sin espejos o lentes auxiliares de colimación y enfoque, porque la superficie cóncava dispersa la radiación y la enfoca también en la rendija de salida. Estas rejillas son bastante económicas; además, la reducción del número de superficies ópticas aumenta el rendimiento energético de un monocromador que contiene una rejilla cóncava.

EJEMPLO 25.1

Una rejilla escalonada que contiene 1450 zonas brillantes por milímetro fue irradiada con un rayo policromático cuyo ángulo de incidencia fue de 48 grados respecto a la normal al plano de la rejilla. Calcule las longitudes de onda de la radia-

ción que aparecería con un ángulo de reflexión de +20, +10 y 0 grados (ángulo *r*, Figura 25.8). Para obtener *d* en la Ecuación 25.1, se escribe

$$d = \frac{1 \text{ mm}}{1450 \text{ brillantes}} \times 10^6 \frac{\text{nm}}{\text{mm}} = 689.7 \frac{\text{nm}}{\text{brillante}}$$

Cuando *r* de la Figura 25.8 es igual a +20 grados, se puede obtener λ sustituyendo en la Ecuación 25.1. Así,

$$\lambda = \frac{689.7}{\mathbf{n}} \text{ nm } (\text{sen } 48 + \text{sen } 20) = \frac{748.4}{\mathbf{n}} \text{ nm}$$

y las longitudes de onda de las reflexiones de primero, segundo y tercer orden son 748, 374 y 249 nm, respectivamente. Otros cálculos de la misma índole conducen a los siguientes datos:

	Longitud de onda (nm) para		
r, grados	n = 1	n = 2	n = 3
20	748	374	249
10	632	316	211
0	513	256	171

Rejilla holográfica[4] Uno de los productos que surgen de la tecnología láser es una técnica óptica (en lugar de mecánica) para formar rejillas en superficies de vidrio planas o cóncavas. Las rejillas holográficas producidas de este modo apare-

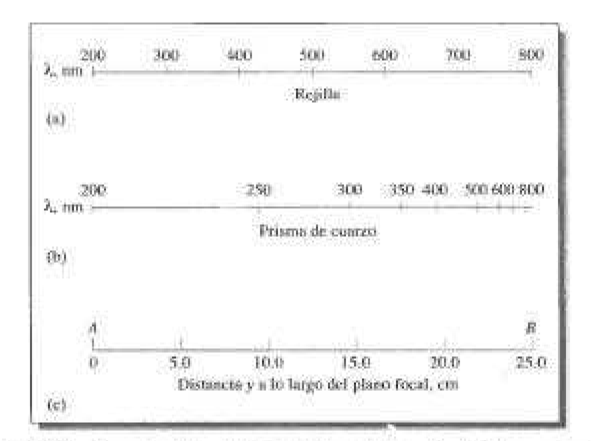


Figura 25.9. Dispersión de la radiación a lo largo del plano focal *AB* de un prisma típico (a) y una rejilla escalonada (b). Las posiciones de *A* y *B* en la escala de (c) se muestran en la Figura 25.6.

[4] Véanse J. Flamand, A. Grillo y G. Hayat, *Amer. Lab.*, **1975**, *7*(5), 47; J. M. Lerner *et al.*, *Proc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **1980**, *240*, 72, 82.

cen en un número cada día mayor de instrumentos ópticos modernos, incluso en algunos de los menos caros. Las rejillas holográficas, debido a su mayor perfección en cuanto a la forma y las dimensiones de las líneas, producen espectros más libres de radiación parásita y fantasmas (imágenes dobles)[5]. Véase el Recuadro 25.3 para una descripción detallada del proceso de rayado mecánico y holográfico de rejillas.

RECUADRO 25.3

Rayado de rejillas

La dispersión de la radiación UV/visible se puede obtener haciendo pasar un rayo policromático a través de una **rejilla de transmisión** o sobre la superficie de una **rejilla de reflexión**. La rejilla de reflexión es mucho más común. Las **rejillas réplica**, que se utilizan en muchos monocromadores, se fabrican a partir de una **rejilla maestra**. La rejilla maestra consta de un gran número de surcos paralelos, muy poco espaciados, rayados en una superficie dura y pulida, por medio de una herramienta de diamante con la forma apropiada. Para la región UV/visible, la rejilla contiene entre 50 y 6000 surcos mm^{-1}, siendo de 1200 a 2400 el número más común. Las rejillas maestras se rayan con una herramienta de diamante controlada por una máquina de rayado. La construcción de una buena rejilla maestra es tediosa, prolongada y cara porque los surcos deben ser del mismo tamaño, exactamente paralelos e igualmente espaciados sobre la longitud típica de 3 a 10 cm de la rejilla. Debido a la dificultad de su construcción, se producen pocas rejillas maestras.

La era de las rejillas modernas data de la década de 1880, cuando Rowland construyó una máquina capaz de grabar rejillas hasta de 6 pulgadas de anchura, con más de 100 000 surcos. La Figura 25R.3 muestra el dibujo simplificado de la máquina de Rowland. En esa máquina, un tornillo de alta precisión mueve el carro formador de rejillas, al tiempo que un estilete de diamante corta los diminutos surcos paralelos. ¡Imagine lo que sería rayar de forma manual una rejilla que tiene 100 000 surcos en una anchura de 6 pulgadas! El motor tardaba cerca de 5 horas sólo en calentarse a una temperatura casi uniforme. Después de esto se necesitaban unas 15 horas más para colocar una capa uniforme de lubricante sobre la superficie. Sólo al cabo de ese tiempo se hacía descender el diamante para iniciar el proceso de grabado. Se necesitaba casi una semana para fabricar rejillas grandes. Strong logró dos mejoras importantes en la década de 1930. La más significativa fue hacer un depósito de aluminio, al vacío, sobre vidrio virgen, como medio. La delgada capa de aluminio producía una superficie mucho más tersa y reducía el desgaste de la herramienta de diamante. La segunda mejora de Strong consistió en impartir el movimiento basculante al material en bruto de la rejilla y no a la herramienta de diamante.

En la actualidad, las máquinas de grabado utilizan un control interferométrico (véase el Recuadro 25.7) sobre el proceso. En todo el mundo se utilizan menos de 50 máquinas de grabado. Aun cuando todas ellas funcionaran las 24 horas del día, no podrían ni empezar a satisfacer la demanda de rejillas. Afortunadamente, la tecnología moderna de recubrimientos y resinas ha hecho posible producir rejillas réplicas de muy alta calidad. Estas rejillas se forman a partir de la rejilla maestra, por la deposición de aluminio al vacío sobre una rejilla maestra rayada o grabada. La capa de aluminio se reviste posteriormente de un material de tipo epóxico. A continuación, el material se polimeriza y la réplica se separada de la

[5] I. R. Altelmose, *J. Chem. Educ.*, **1986**, *63*, A221.

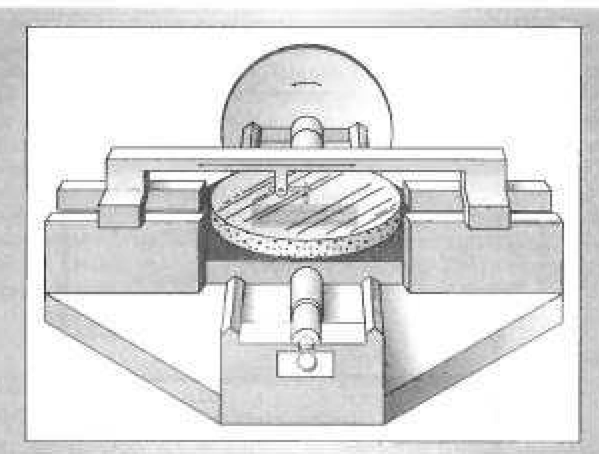


Figura 25R.3. Diagrama simplificado de la máquina de rayado o grabado de Rowland. Un solo tornillo de alta precisión mueve el carro rayador. A continuación, una punta de diamante se desplaza sobre la rejilla, la cual se raya o graba sobre la superficie de un espejo cóncavo. Las máquinas de este tipo sirvieron de modelo para muchas de las máquinas de rayado que han sido fabricadas a partir de la época de Rowland. Dichas máquinas figuran entre los dispositivos mecánicos macroscópicos más sensibles y precisos que se hayan hecho jamás. Las rejillas resultantes han sido parte integral de muchos de los avances más importantes de la ciencia en el último siglo.

rejilla maestra. Las rejillas réplicas de hoy día son superiores a las rejillas maestras que se fabricaban en el pasado.

Otra forma de fabricar rejillas es resultado de la tecnología láser. Estas **rejillas holográficas** se fabrican revistiendo una placa plana de vidrio con un material fotosensible. A continuación, los rayos de un par de láseres idénticos inciden en la superficie recubierta del vidrio. Las franjas de interferencia resultantes (véase el Recuadro 25.7) de los dos rayos sensibilizan la fotorresistencia, produciendo áreas que pueden desprenderse por disolución, dejando así una estructura con surcos. A continuación, se deposita aluminio al vacío para producir una rejilla de reflexión. El espacio entre los surcos se puede modificar cambiando el ángulo de los dos rayos láser, uno con respecto al otro. De esta manera es posible fabricar rejillas casi perfectas hasta con 6000 líneas por mm a un costo relativamente bajo. Las rejillas holográficas no son tan eficientes, en cuanto a su producción de luz, como las rejillas grabadas; sin embargo, pueden eliminar las líneas falsas, conocidas como **fantasmas de rejilla**, y reducir la luz dispersa resultante de errores del grabado.

Filtros de radiación

El funcionamiento de los filtros consiste en absorber toda la radiación de una fuente continua, con excepción de una banda restringida. Como muestra la Figura 25.10, en espectroscopia se usan dos tipos de filtro: **filtros de interferencia** y **filtros de absorción**. Los filtros de interferencia se utilizan habitualmente en medidas de absorción y, en general, transmiten una fracción de radiación mucho mayor a sus longitudes de onda nominales, que los filtros de absorción.

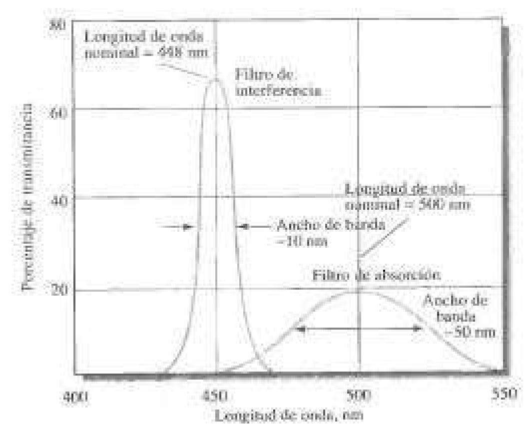


Figura 25.10. Ancho de banda de dos tipos de filtros.

Filtros de interferencia Los filtros de interferencia se utilizan con la radiación ultravioleta y visible, así como con longitudes de onda de hasta 14 μm en la región infrarroja. Como su nombre lo indica, el filtro de interferencia se basa en la interferencia óptica para proporcionar una banda de radiación relativamente estrecha que suele tener de 5 a 20 nm de ancho. Como muestra la Figura 25.11a, un filtro de interferencia consta de una capa muy delgada de material **dieléctrico** (con frecuencia fluoruro de calcio o fluoruro de magnesio) revestida por ambas caras con una pelí-

Un **dieléctrico** es una sustancia no conductora o aislante. Estos materiales suelen ser ópticamente transparentes.

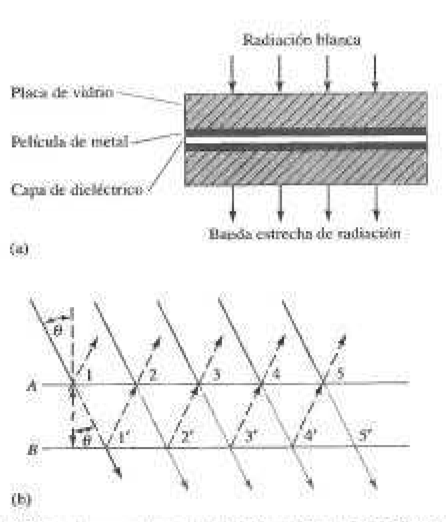


Figura 25.11. (a) Corte transversal esquemático de un filtro de interferencia. Observe que el dibujo no está a escala y que las tres bandas centrales son mucho más delgadas de lo que se muestra aquí. (b) Esquema que muestra las condiciones necesarias para una interferencia constructiva.

cula de metal lo suficientemente delgada para transmitir casi la mitad de la radiación que incide en ella y para reflejar la otra mitad. Este conjunto está encerrado entre dos placas de vidrio que lo protegen de la atmósfera. Cuando la radiación incide en el conjunto central a un ángulo de 90 grados, más o menos la mitad es transmitida por la primera capa metálica y la otra mitad es reflejada. La radiación transmitida sufre una subdivisión similar cuando llega a la segunda capa de metal. Si la porción reflejada en la segunda capa tiene la longitud de onda apropiada, entonces es reflejada parcialmente desde la parte interna de la primera capa, en fase con la luz incidente de la misma longitud de onda. El resultado es una interferencia constructiva de la radiación de esa longitud de onda y la eliminación destructiva de casi todas las demás longitudes de onda. Como se indica en el Recuadro 25.4, la longitud de onda nominal para un filtro de interferencia $\lambda_{máx}$ se expresa con la ecuación

$$\lambda_{máx} = \frac{2t\eta}{\mathbf{n}} \tag{25.2}$$

donde t es el espesor de la capa central de fluoruro, η es el índice de refracción y $\mathbf{n}$ es un entero que recibe el nombre de orden de interferencia. Las capas de vidrio del filtro se seleccionan de modo que absorban todas las longitudes de onda que transmite la capa central, menos una, lo cual restringe la transmisión del filtro a un solo orden. Un dieléctrico es una sustancia no conductora o aislante. Esos materiales son, por lo general, ópticamente transparentes.

RECUADRO 25.4

Derivación de la Ecuación 25.2

La relación entre el espesor de la capa dieléctrica t y la longitud de onda transmitida λ se puede calcular con ayuda de la Figura 25.11b. Para mayor claridad, se muestra que el rayo incidente llega a un ángulo θ respecto a la perpendicular. En el punto 1, la radiación es reflejada en parte y parcialmente transmitida al punto 1′, donde la reflexión y la transmisión parciales se vuelven a producir. El mismo proceso se presenta en 2, 2′ y así sucesivamente. Para que se produzca el refuerzo en el punto 2, la distancia recorrida por el rayo reflejado en 1′ debe ser un múltiplo de su longitud de onda en el medio λ'. Como la longitud de la trayectoria entre las superficies puede expresarse como $t/\cos\theta$, la condición para el refuerzo es que $\mathbf{n}\lambda' = 2t/\cos\theta$ donde $\mathbf{n}$ es un número entero pequeño.

En la práctica, θ se aproxima a cero y $\cos\theta$ se aproxima a la unidad, por lo que la ecuación de la Figura 25.11 se simplifica a

$$\mathbf{n}\lambda' = 2t$$

donde λ' es la longitud de onda de la radiación *en el dieléctrico* y t es el espesor del dieléctrico. La longitud de onda correspondiente en el aire se calcula así:

$$\lambda = \lambda'\eta$$

donde η es el índice de refracción del medio dieléctrico. Así, las longitudes de onda de radiación transmitida por el filtro son

$$\lambda = \frac{2t\eta}{\mathbf{n}}$$

La Figura 25.10 ilustra las características de rendimiento de un filtro de interferencia común. La mayoría de los filtros de ese tipo tienen anchuras de banda inferiores al 1.5% de la longitud de onda nominal, aunque esta cifra se reduce a 0.15% en algunos filtros de banda estrecha; estos últimos tienen una transmitancia máxima de aproximadamente el 10%.

Filtros de absorción Los filtros de absorción, que generalmente son menos caros y más resistentes que los filtros de interferencia, sólo pueden emplearse en la región visible. Este tipo de filtro consta de una placa de vidrio de color que suprime parte de la radiación incidente por absorción. Los filtros de absorción tienen anchos de banda efectivos que varían entre 30 y 250 nm. Los filtros que permiten los anchos de banda más estrechos absorben también una fracción apreciable de la radiación deseada y pueden tener una transmitancia del 1% o menor en los valores máximos de su banda. La Figura 25.10 contrasta las características de rendimiento de un filtro de absorción común con un filtro homólogo de interferencia. Los filtros de vidrio con máximos de transmitancia a lo largo de toda la región visible pueden conseguirse comercialmente. Aunque sus características de rendimiento son claramente inferiores a las de los filtros de interferencia, su costo es bastante menor y son perfectamente adecuados para muchas aplicaciones de rutina.

Los filtros tienen las ventajas de simplicidad, resistencia y bajo costo. Como un filtro sólo puede aislar una banda de longitud de onda, es necesario emplear un nuevo filtro si se desea una selección diferente. Por lo tanto, los instrumentos de filtro se utilizan sólo cuando se realizan medidas en una longitud de onda fija o cuando los cambios de longitud de onda no son frecuentes.

En la región IR del espectro, la mayoría de los instrumentos modernos no dispersan el espectro en absoluto, si bien esto era muy común con los instrumentos antiguos. En su lugar se utilizan un **interferómetro** y la interferencia constructiva y destructiva de las ondas electromagnéticas se emplea para obtener información espectral por medio de una técnica llamada transformación de Fourier. Estos instrumentos de IR se describen en el Recuadro 25.7 y en la Sección 26C.2.

25A.4. Detección y medida de la energía radiante

Para obtener información espectroscópica, la energía radiante transmitida, manifestada como fluorescencia o emitida tiene que ser detectada de alguna manera y convertida en una cantidad cuantificable. Un **detector** es un dispositivo que indica la existencia de algún fenómeno físico. Algunos ejemplos muy conocidos de detectores son las películas fotográficas (para indicar la presencia de radiación electromagnética o radiactiva), el fiel de una balanza (que indica diferencias de masa) y el nivel de mercurio en un termómetro (para indicar la temperatura). El ojo humano también es un detector: convierte la radiación visible en una señal eléctrica que es enviada al cerebro por una cadena de neuronas localizadas en el nervio óptico y se produce la visión.

Un **transductor** es un tipo de detector que convierte distintos tipos de cantidades químicas y físicas en señales eléctricas, tales como carga, corriente o voltaje eléctrico.

En los instrumentos modernos, la información buscada se codifica invariablemente y se procesa como una señal eléctrica. El término **transductor** se emplea para indicar el tipo de detector que convierte cantidades, tales como intensidad luminosa, pH, masa y temperatura, en **señales eléctricas** que después pueden ser amplificadas, manipuladas y convertidas finalmente en números proporcionales a la magnitud de la cantidad original. Todos los detectores mencionados en este texto son transductores de radiación.

► Las fuentes comunes de ruido incluyen la vibración, desde las líneas de 60 Hz, las variaciones de temperatura, las fluctuaciones de frecuencia o voltaje en el suministro eléctrico y la llegada aleatoria de fotones al detector.

Propiedades de los transductores de radiación

El transductor ideal para radiación electromagnética responde rápidamente a niveles bajos de energía radiante en una amplia gama de longitudes de onda. Además, produce una señal eléctrica que es fácilmente amplificable y tiene bajo nivel de ruido

TABLA 25.2

Detectores comunes para espectroscopía de absorción

Tipo	Rango de longitudes de onda, nm
Detectores de fotones	
Fototubos	150-1000
Tubos fotomultiplicadores	150-1000
Fotodiodos de silicio	350-1100
Células fotoconductoras	1000-50,000
Detectores térmicos	
Termopares	600-20,000
Bolómetros	600-20,000
Celdas neumáticas	600-40,000
Celdas piroeléctricas	1000-20,000

eléctrico. Por último, es esencial que la señal eléctrica producida por el transductor sea directamente proporcional a la potencia radiante P del rayo, como muestra la Ecuación 25.3:

$$G = KP + K' \tag{25.3}$$

donde G es la respuesta eléctrica del detector en unidades de corriente, voltaje o carga. La constante de proporcionalidad K mide la sensibilidad del detector en lo que se refiere a respuesta eléctrica por unidad de energía radiante de entrada.

Muchos detectores muestran como respuesta una constante pequeña K', conocida como **corriente oscura**, aun cuando ninguna radiación incida en su superficie. Los instrumentos provistos de detectores con una respuesta significativa de corriente oscura pueden ser compensados, generalmente de manera que dicha corriente se reste de forma automática. Así, en circunstancias normales, se puede simplificar la Ecuación 25.3 a

$$G = KP \tag{25.4}$$

La corriente oscura es la corriente producida por un detector fotoeléctrico cuando ninguna luz incide en él.

Tipos de transductores

Como muestra la Tabla 25.2, hay dos tipos generales de transductores: uno de ellos responde a los fotones y el otro al calor. Todos los detectores de fotones se basan en la interacción de radiación con una superficie reactiva, ya sea para producir electrones (**fotoemisión**) o para promover electrones a estados de energía en los que pueden conducir electricidad (**fotoconducción**). La radiación UV, la visible y el IR cercano poseen suficiente energía para hacer que se produzca una fotoemisión; por eso los detectores de fotones están limitados a longitudes de onda inferiores a 2 μm (2000 nm). Los fotoconductores pueden emplearse en las regiones del IR cercano, medio y lejano del espectro.

RECUADRO 25.5

Señales, ruido y la relación señal/ruido

La salida de un instrumento analítico fluctúa de forma aleatoria. Esas fluctuaciones limitan la precisión del instrumento y son el resultado neto de un gran número de variables aleatorias no controladas en el instrumento y en el sistema químico que se estudia. Un ejemplo de esas variables es la llegada aleatoria de fotones al fotocátodo de un tubo fotomultiplicador. El término *ruido* se emplea para describir esas fluctuaciones y cada variable no controlada es una fuente de ruido.

(continúa)

◀ Generalmente, la salida de instrumentos analíticos fluctúa de forma aleatoria como consecuencia de la operación de un gran número de variables no controladas. Esas fluctuaciones, que limitan la sensibilidad del instrumento, se conocen como ruido. La terminología proviene de la ingeniería de radio, donde la presencia de fluctuaciones indeseables de la señal se escucha como estática o ruido.

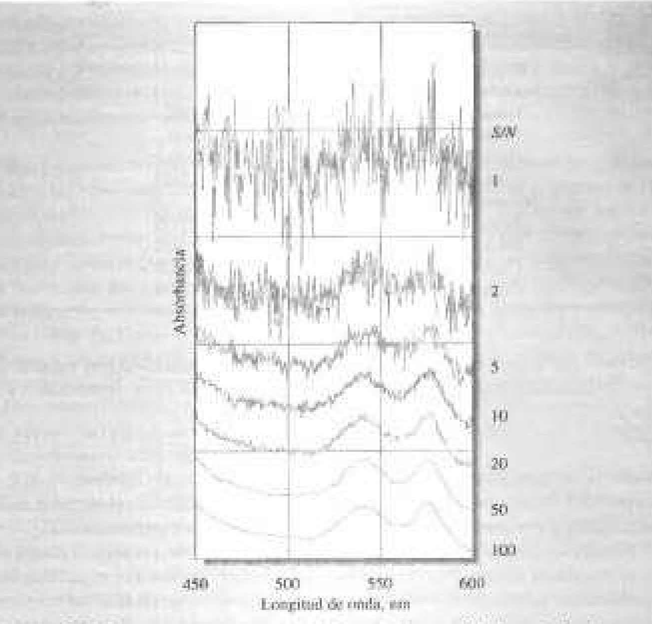


Figura 25R.4. Espectros de absorción de hemoglobina con idénticos niveles de señal, pero cantidades de ruido diferentes. Observe que las curvas se han desplazado sobre el eje de absorbancia para mayor claridad.

El término proviene de la ingeniería de audio y electrónica, donde las fluctuaciones indeseables de la señal son captadas por el oído como estática o ruido. El valor medio de la salida de un dispositivo electrónico se conoce como *señal*, y la desviación estándar de la señal es una medida del ruido.

La relación señal/ruido (*S/N* por sus siglas en inglés) es una cifra importante sobre la calidad de instrumentos analíticos, estereofónicos, reproductores de discos compactos y muchos otros dispositivos electrónicos. La **relación señal/ ruido** generalmente se define como la relación del valor medio de la señal de salida y su desviación estándar. El comportamiento señal a ruido de un espectrofotómetro de absorción se ilustra en los espectros de hemoglobina que se muestran la Figura 25R.4. El espectro inferior de la figura tiene $S/N = 100$ y en él se pueden distinguir fácilmente los dos máximos a 540 nm y 580 nm. A medida que la *S/N* se degrada hasta llegar a casi dos en el segundo espectro empezando por la parte superior de la figura, los dos máximos apenas son visibles. Entre los espectros para $S/N = 2$ y $S/N = 1$, los máximos desaparecen por completo en medio del ruido y es imposible identificarlos. A medida que los instrumentos modernos van siendo controlados por computador y por circuitos eléctricos sofisticados, se van desarrollado distintos métodos para incrementar la relación señal/ruido a la salida de los mismos. Esos métodos comprenden la filtración analógica, la amplificación síncrona, promediación, aplanamiento y transformación de Fourier[6].

[6] D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5.ª ed., Capítulo 5. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.

Generalmente, detectamos la radiación IR midiendo el aumento de la temperatura de un material ennegrecido colocado en el trayecto del rayo, o bien midiendo el incremento de la conductividad eléctrica de un material fotoconductor cuando éste absorbe radiación IR. Como los cambios de temperatura resultantes de la absorción de la energía IR son muy pequeños, es preciso tener un control estricto de la temperatura ambiente para evitar errores grandes. Comúnmente, lo que limita la sensibilidad y precisión de un instrumento IR es el sistema detector.

Detectores de fotones

Entre los tipos de detectores de fotones más utilizados figuran fototubos, tubos fotomultiplicadores, fotodiodos de silicio y dispositivos con fotodiodos.

Fototubos y tubos fotomultiplicadores La respuesta de un fototubo o un tubo fotomultiplicador se basa en el efecto fotoeléctrico. Como muestra la Figura 25.12, un fototubo consiste en un fotocátodo semicilíndrico y un ánodo de alambre sellado dentro de una cubierta al vacío de cristal o cuarzo transparente. En la superficie cóncava del cátodo hay una capa de material fotoemisivo, como un metal alcalino o un óxido metálico que emite electrones cuando es irradiado con luz provista de la energía apropiada. Cuando se aplica voltaje a través de los electrodos, los **fotoelectrones** emitidos son atraídos por el ánodo de alambre cargado positivamente. En el circuito completo que muestra la Figura 25.12, el resultado es una **fotocorriente** que es fácil de amplificar y medir. El número de fotoelectrones expulsados del fotocátodo por unidad de tiempo es directamente proporcional a la energía radiante del rayo que incide en la superficie. Cuando se aplica un voltaje de 90 V o más, todos esos fotoelectrones son recolectados en el ánodo para proveer una fotocorriente que también es proporcional a la energía radiante del rayo.

Los **fotoelectrones** son electrones expulsados de una superficie fotosensible por radiación electromagnética. La fotocorriente es la corriente registrada en un circuito externo que está limitada por la velocidad de expulsión de fotoelectrones.

◄ Una de las principales ventajas de los fotomultiplicadores es su amplificación automática interna. Entre 10^6 y 10^7 electrones se producen en el ánodo por cada fotón que choca con el fotocátodo de un tubo fotomultiplicador.

◄ Los tubos fotomultiplicadores figuran entre los transductores más utilizados para detectar radiación ultravioleta/visible.

El **tubo fotomultiplicador** (PMT) es similar en su construcción al fototubo, pero su sensibilidad es significativamente mayor. Su fotocátodo es similar al del fototubo, ya que emite electrones cuando se expone a la radiación. Sin embargo, en lugar de un solo ánodo de alambre, el PMT tiene una serie de electrodos llamados **dínodos**, como muestra la Figura 25.13. Los electrones emitidos por el cátodo son acelerados hacia el primer dínodo, el cual se mantiene a un potencial positivo entre 90 y 100 V con respecto al cátodo. Cada fotoelectrón acelerado que choca con la superficie del

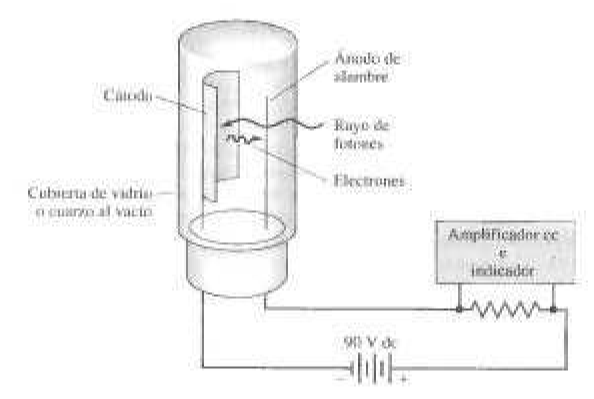


Figura 25.12. Un fototubo con su circuito complementario. La fotocorriente inducida por la radiación provoca un voltaje a través de la resistencia de medida; después, ese voltaje se amplifica y se mide.

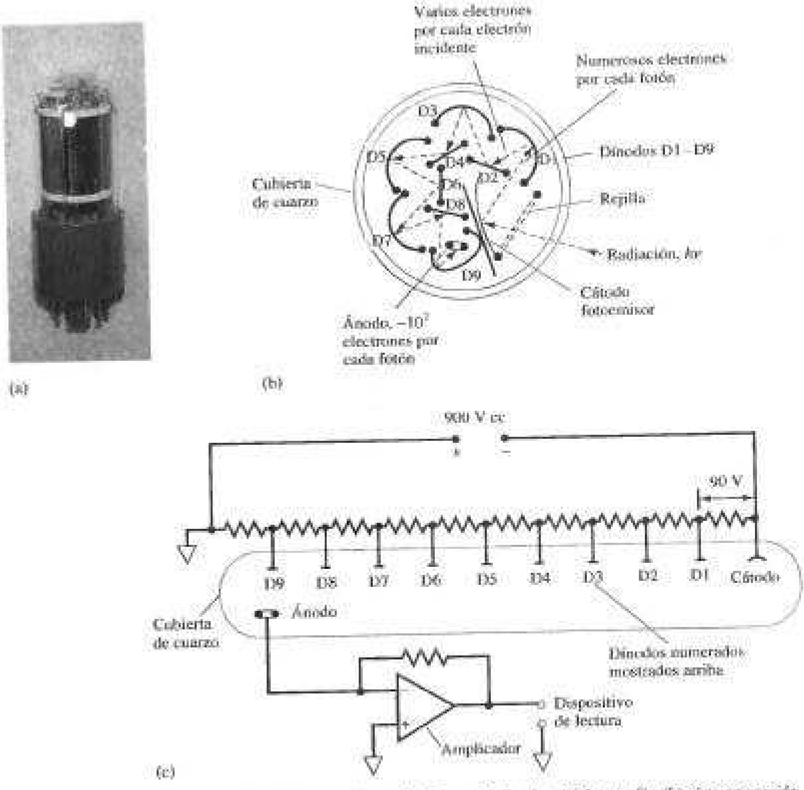


Figura 25.13. Diagrama de un tubo fotomultiplicador: (a) fotografía; (b) vista en sección transversal; (c) diagrama eléctrico que ilustra la polarización de los dínodos y la medida de la fotocorriente. La radiación que incide en el cátodo fotosensible (b) da lugar a fotoelectrones mediante el efecto fotoeléctrico. El dínodo D1 se mantiene a un voltaje positivo con respecto al fotocátodo. Los electrones emitidos por el cátodo son atraídos por el primer dínodo y se aceleran en el campo. Así, cada electrón que choca con el dínodo D1 da lugar a entre 2 y 4 electrones secundarios. Éstos son atraídos por el dínodo D2, que una vez más es positivo con respecto al dínodo D1. La amplificación resultante en el ánodo puede ser de 10^6 o mayor. El factor preciso de amplificación depende del número de dínodos y de la diferencia de voltaje entre cada uno. Esta amplificación interna automática es una de las principales ventajas de los tubos fotomultiplicadores. Con la instrumentación moderna, es posible detectar y contar la llegada de pulsos individuales de fotocorriente, en lugar de medir ésta como una corriente media. Esta técnica, llamada *recuento de fotones*, es conveniente cuando los niveles de luz son muy bajos.

► Con la instrumentación electrónica moderna es posible detectar los impulsos de electrones resultantes de la llegada de fotones individuales al fotocátodo de un PMT. Los impulsos se cuentan y el resultado acumulado es una medida de la intensidad de la radiación electromagnética que incide en el PMT. El recuento de fotones es conveniente cuando la intensidad de la luz o la frecuencia de llegada de fotones al fotocátodo son bajas.

dínodo produce varios electrones, llamados electrones secundarios, que a su vez son acelerados hacia el dínodo 2, que se mantiene entre 90 y 100 V más positivo que el dínodo 1. Una vez más, el resultado es una amplificación electrónica. Cuando este proceso se ha repetido en cada uno de los dínodos se han producido entre 10^5 y 10^7 electrones por cada fotón incidente. Esta cascada de electrones se recoge finalmente en el ánodo para proveer una corriente media que es aún más amplificada electrónicamente y medida.

Células fotoconductoras Los transductores fotoconductores constan de una delgada película de material semiconductor, como sulfuro de plomo, teluro de cadmio y mercurio (MCT) o antimoniuro de indio, depositado a menudo en una superficie de vidrio no conductora y sellado dentro de una cubierta al vacío. La absorción de radiación por esos materiales promueve los electrones de valencia no conductores a un estado energético más alto, con lo cual la resistencia eléctrica del semiconductor disminuye. Generalmente, un fotoconductor se coloca en serie con una fuente de voltaje y una resistencia de carga, y la caída de voltaje a través de esta última sirve para medir la energía radiante del rayo de radiación. Los detectores de PbS e InSb son muy comunes para la región del IR cercano del espectro. El detector de MCT es útil para las regiones del IR medio y lejano cuando se enfría con N_2 líquido para minimizar el ruido térmico.

Un semiconductor es una sustancia cuya conductividad está en un punto intermedio entre la de un metal y la de un dieléctrico (un aislante).

Fotodiodos de silicio y conjuntos de fotodiodos El silicio cristalino es un semiconductor, un material cuya conductividad eléctrica es menor que la de un metal, pero mayor que la de un aislante eléctrico. El silicio es un elemento del grupo IV, por lo que tiene cuatro electrones de valencia. En un cristal de silicio, cada uno de esos electrones está combinado con electrones de otros cuatro átomos de silicio para formar cuatro enlaces covalentes. A temperatura ambiente hay suficiente agitación térmica en esta estructura para liberar ocasionalmente algún electrón de su estado enlazado, dejándolo en libertad para moverse a través del cristal. La excitación térmica de un electrón deja tras de sí una región cargada positivamente que se conoce como hueco-electrón y que también es móvil, como el electrón. El mecanismo de movimiento de huecos es por pasos, pues un electrón enlazado de un átomo de silicio vecino salta a la región deficiente de electrones (hueco-electrón) y así crea otro hueco positivo a su paso. En un semiconductor, la conducción implica el movimiento de electrones y huecos en direcciones opuestas.

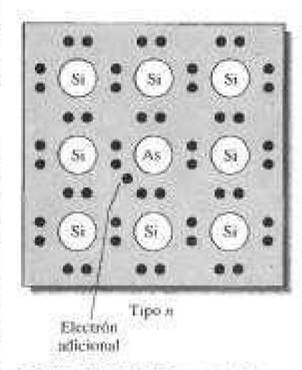


Figura 25.14. Representación bidimensional del silicio tipo *n* mostrando un átomo de «impureza».

La conductividad del silicio se puede reforzar considerablemente con la adición de impurezas, proceso en el que una minúscula cantidad controlada (1 ppm aproximadamente) de un elemento del grupo V o del grupo III se distribuye de manera homogénea en un cristal de silicio. Por ejemplo, cuando un cristal contiene impurezas de un elemento del grupo V, como arsénico, cuatro de los cinco electrones de valencia de la impureza forman enlaces covalentes con cuatro átomos de silicio, quedando un electrón libre para conducir (Figura 25.14). Cuando el silicio contiene impurezas de un elemento del grupo III, como el galio que sólo tiene tres electrones de valencia, se produce un exceso de huecos que también refuerza la conductividad (Figura 25.15). Un semiconductor que contiene electrones no enlazados (cargas negativas) recibe el nombre de semiconductor tipo *n* y el que contiene un exceso de huecos (cargas positivas) es de tipo *p*. En un semiconductor tipo *n*, los electrones son los portadores mayoritarios; en uno de tipo *p*, los huecos son los portadores mayoritarios.

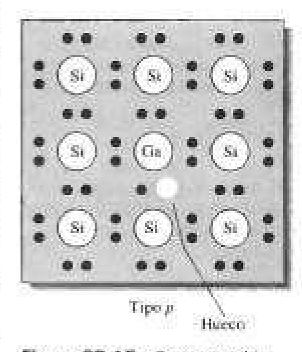


Figura 25.15. Representación bidimensional de silicio tipo *p* que muestra un átomo de «impureza».

La tecnología actual del silicio hace posible fabricar lo que se ha llamado una unión *pn* o un diodo *pn*, que conduce en una sola dirección. La Figura 25.16a muestra el diagrama de un diodo de silicio. La unión *pn* se representa como una línea a trazos a través de la parte media del cristal. Se colocan alambres eléctricos en ambos extremos del dispositivo. La Figura 25.16b muestra la unión en modo conducción, en la que el terminal positivo de una fuente cc está conectado a la región *p* y el terminal negativo a la región *n*. (En estas condiciones se dice que el diodo tiene **polarización directa**.) Los electrones móviles de la región *n* y los huecos positivos de la región *p* se mueven hacia la unión y allí se combinan y eliminan mutuamente. El terminal negativo de la fuente inyecta nuevos electrones a la región *n*, que así puede continuar el proceso de conducción. El terminal positivo extrae electrones de la región *p*, por lo que se crean nuevos huecos que quedan libres para emigrar hacia la unión *pn*.

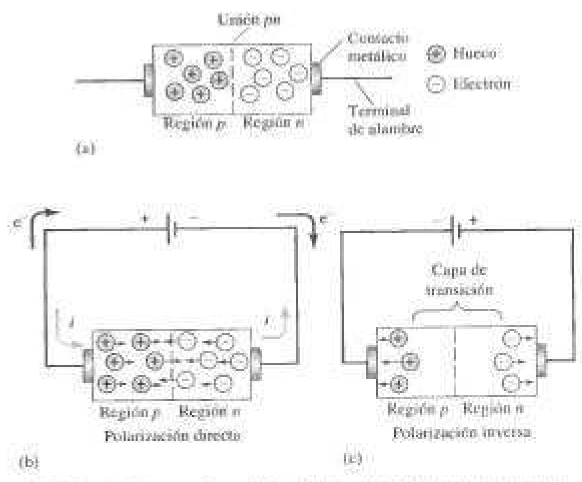


Figura 25.16. (a) Diagrama de un diodo de silicio. (b) Flujo de electricidad con polarización directa. (c) Formación de una capa de transición que previene el flujo de electricidad bajo una polarización inversa.

Los fotodiodos son dispositivos semiconductores de unión *pn* que responden a la luz incidente formando pares hueco-electrón. (Un *hueco* es una carga positiva que se mueve en un semiconductor.) Cuando se aplica voltaje al diodo *pn*, para que el semiconductor tipo *p* sea negativo con respecto al semiconductor tipo *n*, se dice que el diodo tiene **polarización inversa**. La Figura 25.16c ilustra el comportamiento de un diodo de silicio bajo polarización inversa. Aquí, los portadores mayoritarios son arrastrados lejos de la unión, dejando una **capa de transición** no conductora. Con polarización inversa, la conductancia varía entre 10^{-6} y 10^{-8} la correspondiente a la polarización directa; en estas condiciones, un diodo de silicio es un rectificador de corriente.

En electrónica, **polarización** es un voltaje cc que se inserta en serie con un elemento de un circuito.

Un diodo de silicio con polarización inversa puede servir como detector de radiación porque los fotones ultravioleta y visibles son lo suficientemente energéticos para crear electrones y huecos adicionales cuando inciden en la capa de transición de una unión *pn*. El incremento de conductividad resultante se puede medir con facilidad y es directamente proporcional a la energía radiante. Un detector de diodo de silicio es más sensible que un simple fototubo al vacío, pero menos que un tubo fotomultiplicador.

► El fotodiodo de silicio es un diodo de silicio con polarización inversa que se utiliza para medir la potencia de radiación.

Detectores con dispositivos de diodos (diodo-array) Recientemente los fotodiodos de silicio han cobrado importancia porque ahora es posible fabricar 1000 o más, unos junto a otros, en un solo chip pequeño de silicio. (El ancho de cada diodo es de unos 0.02 mm.) Con uno o dos detectores de diodo-array colocados a lo largo del plano focal de un monocromador, se pueden monitorizar todas las longitudes de onda simultáneamente, lo que hace posible la espectroscopia de alta velocidad. Si el número de cargas inducidas por la luz en cada unidad de tiempo es grande en comparación con los portadores de carga producidos térmicamente, la corriente de un circuito externo, en condiciones de polarización inversa, está directamente relacionada con la energía radiante incidente. Los detectores con fotodiodo de silicio responden con extrema rapidez, generalmente en nanosegundos. Estos son más sen-

► Los conjuntos de fotodiodos no sólo se emplean en instrumentos de espectroscopia, sino también en exploradores ópticos y lectores de código de barras.

sibles que un fototubo al vacío, pero mucho menos sensibles que un tubo fotomultiplicador. También es posible obtener comercialmente diodos-array con dispositivos de entrada llamados **intensificadores de imagen** para proveer ganancia y permitir la detección de bajos niveles luminosos.

Dispositivos de transferencia de carga Los dispositivos de fotodiodos (diodos-array) no pueden igualar el rendimiento de los tubos multiplicadores en términos de sensibilidad, rango dinámico y relación señal/ruido. Por eso su uso se ha limitado a situaciones en las que la ventaja de los múltiples canales sobrepasa sus limitaciones. En contraste, las características de rendimiento de los detectores con **dispositivos de transferencia de carga** (CTD) parecen aproximarse a las de los tubos fotomultiplicadores, además de contar con la ventaja de los múltiples canales. En consecuencia, en los instrumentos espectroscópicos modernos se utiliza ahora este tipo de detector en números siempre crecientes[7]. Una ventaja más de los detectores de transferencia de carga es que son bidimensionales de modo que varios elementos detectores individuales están dispuestos en filas y columnas. Por ejemplo, un detector que describiremos en la sección siguiente tiene 244 filas de elementos detectores. Cada fila está formada por 388 de esos elementos, lo que completa un conjunto bidimensional de 19 672 detectores individuales, o pixels, contenidos en un chip de silicio cuyas dimensiones son 6.5 mm por 8.7 mm. Con este dispositivo ya es posible registrar un espectro bidimensional en su totalidad.

Los detectores de transferencia de carga funcionan de forma similar a una película fotográfica, por cuanto integran información de señales cuando incide en ellos una radiación. La Figura 25.17 muestra una descripción transversal de uno de los pixels que forman un conjunto de transferencia de carga. En este caso, el pixel consta de dos electrodos conductores superpuestos en una capa aislante de sílice. (En algunos dispositivos de transferencia de carga, un pixel está constituido por más de dos electrodos.) Esta capa de sílice separa los electrodos de una región de silicio con impurezas *n*. Este conjunto constituye un semiconductor de óxido metálico que almacena las cargas que se forman cuando la radiación incide en el silicio con impurezas. Como se ha mostrado, cuando se aplica a los electrodos una carga negativa, se crea una región de inversión de carga bajo los electrodos, lo que es energéticamente favorable para el almacenamiento de huecos positivos. Los huecos móviles creados como consecuencia de la absorción de fotones por el silicio emigran y son recogidos en esta región. (comúnmente, esta región, que se conoce como pozo de potencial, es

◀ La sílice es dióxido de silicio, SiO_2, que es un aislante eléctrico.

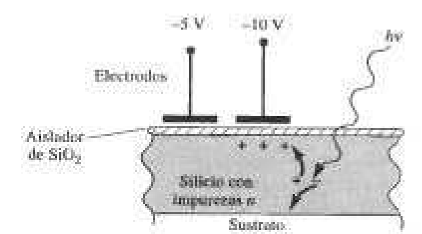


Figura 25.17. Sección transversal de uno de los pixels de un dispositivo de transferencia de carga (CTD). El hueco positivo producido por el fotón *hν* se recoge bajo el electrodo negativo.

[7] Para mayores detalles sobre dispositivos de transferencia de carga, véanse J. V. Sweedler, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **1993**, *24*, 59; J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, P. M. Epperson, G. R. Sims y M. B. Denton, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 282A, 372A.

capaz de contener entre 10^5 y 10^6 cargas antes de desbordarse hacia un pixel adyacente.) En la figura se ilustra cómo un electrodo es más negativo que el otro, por lo que la acumulación de cargas bajo el primer electrodo es más favorable. La cantidad de carga generada durante la exposición a la radiación se puede medir de dos formas siguientes. En un detector con **dispositivo de inyección de carga** (CID), donde se mide el cambio de voltaje ocasionado por el movimiento de la carga desde la región que está bajo un electrodo hasta la que se encuentra bajo el otro en un detector con **dispositivo de carga acoplada** (CCD) (véase la lámina de color 14), donde la carga se lleva a un amplificador detector de cargas para su medidación.

Los CCD y los CID se presentan cada vez en mayor número de instrumentos espectroscópicos modernos. En las aplicaciones espectroscópicas se emplean dispositivos de transferencia de carga en conjunto con instrumentos para múltiples canales, como se expuso en la Sección 26B.3. Además de las aplicaciones en espectroscopia, los dispositivos de transferencia de carga tienen numerosas aplicaciones en cámaras de televisión de estado sólido y microscopía.

Detectores térmicos

Los detectores de fotones comentados en la sección anterior no pueden emplearse para medir radiación infrarroja porque los fotones de estas frecuencias carecen de energía para provocar la fotoemisión de electrones; en consecuencia, es preciso utilizar detectores térmicos. Desafortunadamente, las características de rendimiento de los detectores térmicos son muy inferiores a las de los fototubos, tubos fotomultiplicadores, diodos de silicio y celdas fotovoltaicas.

Un detector térmico tiene una diminuta superficie ennegrecida que absorbe la radiación infrarroja y, en consecuencia, sufre una elevación de la temperatura. El aumento de temperatura se convierte en una señal eléctrica que se amplifica y se mide. En el mejor de los casos, los cambios de temperatura implicados son minúsculos y ascienden a unas cuantas décimas de grado Celsius. La dificultad de la medida se complica aún más por la radiación térmica del entorno, que siempre es una fuente potencial de incertidumbre. Para minimizar los efectos de esa radiación de fondo, o ruido, los detectores térmicos se colocan en recipientes al vacío y se aíslan cuidadosamente del medio circundante. Para minimizar más los efectos de ese ruido externo, el rayo que proviene de la fuente pasa a través de un disco giratorio colocado entre la fuente y el detector. La colocación del disco hace que el rayo fluctúe con regularidad entre cero y una intensidad máxima. El transductor convierte esta señal de radiación periódica en una corriente eléctrica alterna que puede ser amplificada y separada de la señal cc resultante de la radiación de fondo. A pesar de todas estas precauciones, las medidas en IR son significativamente menos precisas que las medidas en el ultravioleta y visible.

Como muestra la Tabla 25.2 en la espectroscopia infrarroja se emplean cuatro tipos de detectores térmicos. El tipo más utilizado es un minúsculo termopar o un grupo de termopares denominado **termopila**. Estos dispositivos consisten en una o varias parejas de metales unidos diferentes, entre los que se desarrolla una diferencia de potencial cuando sus temperaturas son distintas. La magnitud del potencial depende de las diferencias de temperaturas.

El **bolómetro** tiene un elemento conductor cuya resistencia eléctrica cambia en función de la temperatura. Los bolómetros se fabrican a partir de delgadas tiras de metal, como níquel o platino, o con semiconductores formados por óxidos de níquel o cobalto; estos últimos se denominan **termistores**.

El **detector neumático** es una pequeña cámara cilíndrica llena de xenón, que contiene una membrana ennegrecida para absorber radiación infrarroja y calentar el gas. Un extremo del cilindro está sellado con una ventana que es transparente para la radiación infrarroja; el otro extremo está sellado con un diafragma flexible que se mueve

hacia adentro y afuera a medida que la presión del gas varía a causa del enfriamiento o el calentamiento. La temperatura se determina a partir de la posición del diafragma.

Los **detectores piroeléctricos** se fabrican con cristales de material piroeléctrico, como titanato de bario o sulfato de triglicina. Cuando un cristal de cualquiera de estos compuestos se coloca entre dos electrodos (uno de los cuales es transparente a la radiación infrarroja), se desarrolla un voltaje que depende de la temperatura y que puede ser amplificado y medido.

25A.5. Procesadores de señales e indicadores

Un procesador de señales es generalmente un dispositivo electrónico que amplifica la señal eléctrica procedente del detector; además, puede modificar la señal de cc a ca (o a la inversa), cambiar la fase de la señal y filtrarla para suprimir los componentes no deseados. El procesador de señales se puede utilizar también para realizar operaciones matemáticas sobre la señal, ya sea diferenciación, integración o conversión a un logaritmo. En los instrumentos modernos se encuentran diversos tipos de dispositivos indicadores. Algunos ejemplos son medidores digitales, escalas de potenciómetros, registradores, tubos de rayos catódicos y monitores de microcomputadores.

RECUADRO 25.6

Medida de fotocorrientes con amplificadores operacionales

La corriente producida por un fotodiodo de silicio con polarización inversa está comúnmente entre 0.1 μA y 100 μA. Las corrientes producidas por esos dispositivos, igual que las generadas por fotomultiplicadores y fototubos, son tan pequeñas que deben ser convertidas a un voltaje lo suficientemente grande para que sea posible medirlo con un voltímetro digital u otro instrumento para medir voltajes. Podemos realizar una conversión de ese tipo con un circuito de amplificador operacional como el que se muestra la Figura 25R.5. La luz que incide en el fotodiodo con polarización inversa genera una corriente I en el circuito. Dado que el amplificador operacional tiene una resistencia de salida muy grande, prácticamente ninguna corriente llega a la entrada de dicho amplificador señalada con el signo negativo. Así, la corriente que fluye en el fotodiodo tiene que pasar también a través de la resistencia R. La corriente se calcula con facilidad a partir de la ley de Ohm: $E_{out\,(fuera)} = -IR$. Puesto que la corriente es proporcional a la potencia radiante de la luz que incide en el fotodiodo, $I = kP$, donde k es una constante y $E_{out} = -IR = -kPR = K'P$. A la salida del amplificador operacional se conecta un voltímetro para obtener una lectura directa, que es proporcional a la energía radiante de la luz que incide en el fotodiodo. Este mismo circuito se puede utilizar también con fotodiodos al vacío o fotomultiplicadores.

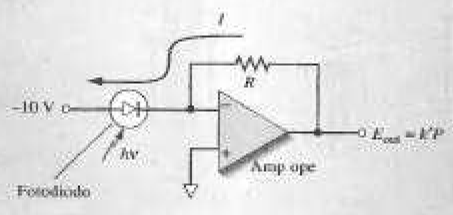


Figura 25R.5. Amplificador operacional convertidor de corriente a voltaje utilizado para observar la corriente en un fotodiodo de estado sólido.

25A.6. Recipientes para muestras

Los recipientes para muestras, que normalmente reciben el nombre de **celdas** o **probetas,** deben tener ventanas que sean transparentes a la región del espectro que se desea detectar. De esa manera, como muestra la Figura 25.2, el cuarzo o el sílice fundido son necesarios para la región UV (longitudes de onda menores que 350 nm) y pueden emplearse en la región visible y hasta unos 3000 nm (3 μm) en la región IR. El vidrio de silicato se emplea para la región de 375 a 2000 nm porque su costo es bajo comparado con el cuarzo. También se emplean celdas de plástico en la región visible. El material más común en las ventanas para estudios IR es el clorurn de sodio cristalino, que es soluble en agua y en algunos otros disolventes.

Las mejores celdas tienen ventanas perpendiculares a la dirección del rayo a fin de minimizar las pérdidas por reflexión. La longitud más común en la trayectoria de las celdas para hacer estudios en las regiones UV y visible es 1 cm; varias marcas comerciales ofrecen celdas acopladas y calibradas de este tamaño. Existen otras muchas celdas con longitudes de trayectoria menores y mayores. La Figura 25.18 muestra algunas celdas comunes para la región UV-visible.

Las celdas cilíndricas se utilizan en ocasiones por motivos económicos. Se debe tener especial cuidado para duplicar la posición de las celdas con respecto al rayo; de lo contrario, las variaciones en la longitud de la trayectoria y las pérdidas por reflexión en las superficies curvas pueden provocar un error significativo, como se comenta en la Sección 24C.2.

La calidad de los datos espectroscópicos depende en forma decisiva de la manera en que las celdas son utilizadas y conservadas. Las huellas digitales, la grasa y otros depósitos en sus paredes alteran notablemente las características de transmisión de

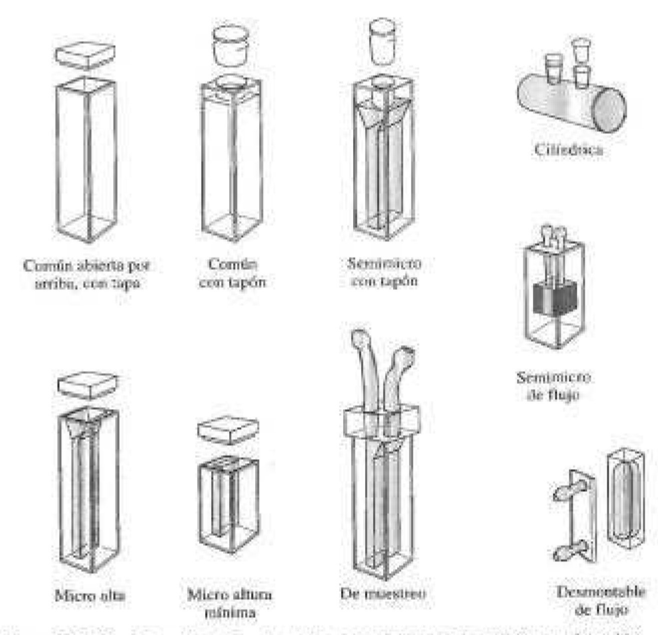
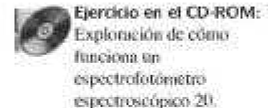


Figura 25.18. Ejemplos típicos de celdas comercialmente disponibles para la región UV/visible.

una celda. Por eso es indispensable efectuar una limpieza cuidadosa antes y después de utilizarlas y se debe tener cuidado de no tocar la ventana después de la operación de limpieza. Las celdas acopladas nunca deben secarse calentándolas en un horno o sobre una llama porque eso puede causar daños físicos y/o modificar la longitud de la trayectoria. Las celdas acopladas deben calibrarse regularmente una con otra empleando una solución absorbente.

25B FOTÓMETROS Y ESPECTROFOTÓMETROS, REGIÓN ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Los componentes ópticos descritos en la Figura 25.1 se han combinado de distintas maneras con el fin de obtener dos tipos de instrumentos para medidas de absorción. Se utilizan varios términos comunes para describir estos instrumentos completos. Así, el **espectrómetro** es un instrumento espectroscópico que utiliza un monocromador o un policromador en combinación con un transductor para convertir las intensidades de radiación en señales eléctricas. Los **espectrofotómetros** son espectrómetros que permiten medir la relación entre la energía radiante de dos rayos, lo cual es necesario para medir la absorbancia. (Recuérdese que, según la Ecuación 24.6, $A = \log P_0/P = \log P_{solvente}/P_{solución}$). Los **fotómetros** utilizan un filtro para seleccionar las longitudes de onda en combinación con un transductor de radiación adecuado. Los espectrofotómetros tienen la notable ventaja de que la longitud de onda se puede modificar continuamente, por lo que es posible registrar espectros de absorción. Las ventajas de un fotómetros se hallan en su sencillez, resistencia y bajo costo. Muchos modelos de espectrofotómetros pueden conseguirse en el comercio. La mayoría de estos instrumentos cubren la región UV/visible y a veces la infrarroja cercana, mientras que los fotómetros se emplean más comúnmente para la región visible. Los fotómetros tienen muchas aplicaciones como detectores en cromatografía, electroforesis, inmunoensayos y análisis en flujo continuo. Tanto los fotómetros como los espectrofotómetros se pueden conseguir en versiones para haz sencillo o doble.


Ejercicio en el CD-ROM: Exploración de cómo funciona un espectrofotómetro espectroscópico 20.

25B.1. Instrumentos de haz sencillo

La Figura 25.19 muestra el diseño de un espectrofotómetro simple y económico, el Spectronic 20, diseñado para utilizarlo en la región visible del espectro. Este instrumento apareció por primera vez en el mercado a mediados de la década de 1950 y la versión modificada que muestra la figura todavía se fabrica y se vende. En la actualidad, el número de esos instrumentos en uso en todo el mundo es mayor que el de cualquier otro modelo de espectrómetro de haz sencillo.

El Spectronic 20 presenta lecturas de transmitancia o absorbancia en un **indicador de diodos emisores de luz (LED)**. El instrumento está provisto de un **oclusor**, que consiste en una aleta que se interpone automáticamente entre el rayo y el detector cada vez que la celda cilíndrica se retira de su soporte. El dispositivo de control de la luz es una apertura en forma de V que se acerca y se aleja del rayo para controlar la cantidad de luz que llega a la rendija de salida.

◀ Los ajustes de 0% *T* y 100% *T* deben hacerse inmediatamente después de cada medida de transmitancia o absorbancia. Para obtener medidas de transmitancia reproducibles, es esencial que la energía radiante de la fuente permanezca constante mientras se realiza el ajuste de 100% *T* y se efectúa la lectura del % *T*.

Para obtener una lectura del porcentaje de transmitancia, el indicador digital se pone a cero con el compartimiento para muestras vacío, de modo que el oclusor obstruya el paso al rayo y no llegue radiación alguna al detector. Este proceso se denomina **calibración** o **ajuste al 0% *T***. A continuación, se inserta una celda que contiene el blanco (a menudo el solvente) en el soporte correspondiente y el indicador se coloca en la marca 100% *T*, ajustando la posición de la apertura de control de la luz y, por tanto, la cantidad de luz que llega al detector. Este ajuste se denomina **cali-**



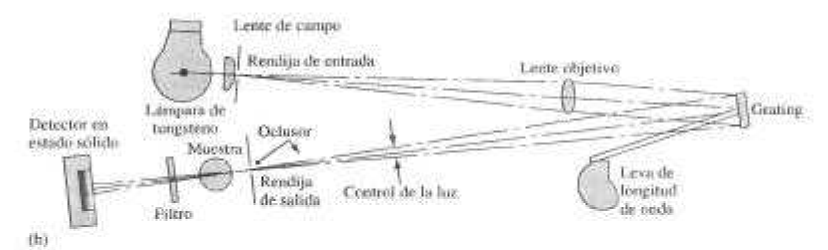


Figura 25.19. Espectrofotómetro Spectronic 20. En (a) se muestra una fotografía del instrumento y en (b) su diagrama óptico. La radiación emitida por el filamento de tungsteno de la fuente pasa por una rendija de entrada al monocromador. Una rejilla de reflexión difracta la radiación y la banda de longitudes de onda seleccionada pasa a través de la rendija de salida hacia la cámara de muestras. Un detector en estado sólido convierte la intensidad luminosa en la señal eléctrica correspondiente que se amplificada y se muestra en un indicador digital. (Por cortesía de Thermo Electron Corp., Madison, WI.)

bración o **ajuste al 100% *T***. Por último, se coloca la muestra en el compartimiento para celdas y el porcentaje de transmitancia o absorbancia se lee directamente en el indicador LED.

El rango espectral del Spectronic 20 es de 340 a 950 nm. Otras especificaciones incluyen un paso de banda espectral de 20 nm, una precisión de longitudes de onda de ±2.5 nm y una precisión fotométrica de ±2% *T*. El instrumento se puede conectar a un computador para almacenamiento y análisis de datos.

El tipo de instrumentos para haz sencillo que se han descrito aquí son muy apropiados para medidas cuantitativas de absorción en una misma longitud de onda. En este caso, la sencillez de la instrumentación, el bajo costo y la facilidad de mantenimiento constituyen claras ventajas. Varios fabricantes de instrumentos ofrecen espectrofotómetros de haz sencillo y fotómetros del tipo de una única longitud de onda. Los precios de estos instrumentos fluctúan entre uno y varios miles de dólares. Además, hay una amplia disponibilidad de instrumentos simples para un solo haz y múltiples canales, basados en conjuntos de detectores, como se comentará en la siguiente sección.

25B.2. Instrumentos de doble rayo

Muchos fotómetros y espectrómetros modernos se basan en un diseño de doble haz. La Figura 25.20 muestra dos diseños de este tipo (b y c) comparados con un sistema de haz sencillo (a). La Figura 25.20b ilustra un instrumento de «doble haz en el espacio» en el cual los dos rayos son proyectados por un espejo en forma de V lla-

Ejercicios en el CD-ROM: Demostración del funcionamiento de los espectrofotómetros de absorción de haz sencillo y doble haz.

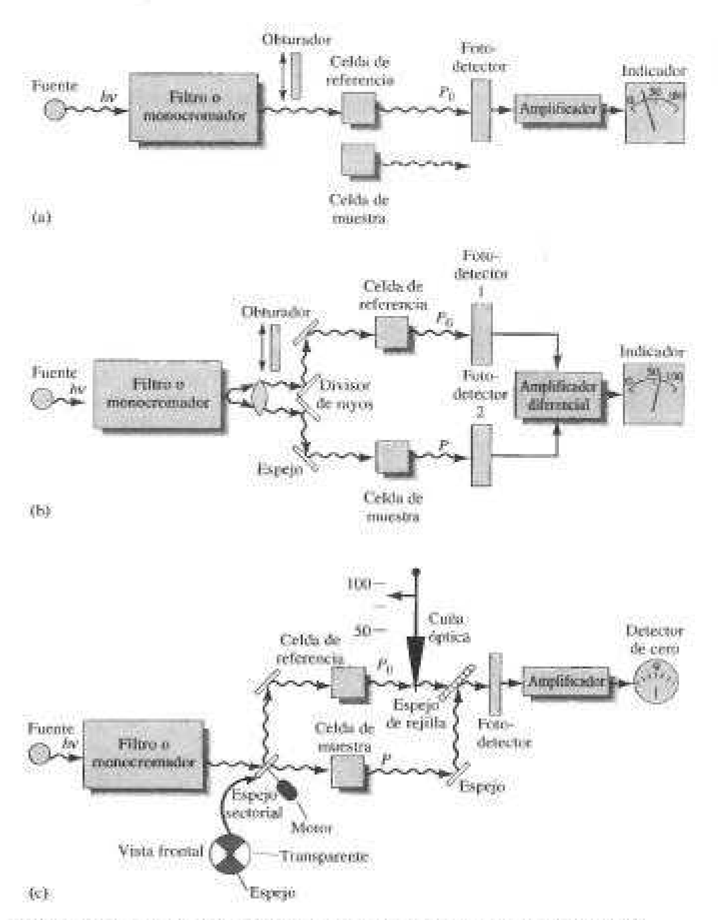


Figura 25.20. Diseños de instrumentos para fotómetros o espectrofotómetros en la región UV/visible. En (a) se muestra un instrumento de haz sencillo. La radiación procedente del filtro o monocromador pasa ya sea por la celda de referencia o por la celda de muestra, antes de incidir en el fotodetector. En (b) se muestra un instrumento de «doble haz en el espacio». En este caso, la radiación que procede del filtro o monocromador se divide en dos rayos que pasan simultáneamente por la celda de referencia y la de muestra antes de incidir en dos fotodetectores acoplados. En el instrumento de «doble haz en el tiempo» (c), el haz se envía alternativamente a través de las celdas de referencia y de muestra antes de incidir en un solo fotodetector. La separación entre los rayos, a su paso a través de las dos celdas, es apenas del orden de milisegundos.

mado **divisor de rayos**. Un rayo pasa a través de la solución de referencia y llega a un fotodetector, mientras el segundo rayo pasa simultáneamente por la muestra hasta un segundo fotodetector acoplado. Las dos salidas son amplificadas y su relación, o el logaritmo de ésta, se obtiene electrónicamente o mediante cómputo y se muestra en el dispositivo de salida.

La Figura 25.20c ilustra un espectrofotómetro de «doble haz en el tiempo». En él, los rayos se separan en tiempo por un espejo provisto de un sector giratorio que dirige todo el rayo a través de la celda de referencia y después a través de la celda de muestra. Los impulsos de radiación son mezclados de nuevo por otro espejo, que transmite el rayo de referencia y refleja el rayo de muestra al detector. El sistema de «doble haz en tiempo» se suele preferir al sistema de «doble haz en el espacio» por la dificultad de acoplar dos detectores.

Los instrumentos de doble haz tienen la ventaja de que compensan todas las fluctuaciones de la fuente radiante, excepto las de más corta duración. Compensan también las amplias variaciones de la intensidad de la fuente con la longitud de onda. Además, el diseño de doble haz es muy útil para el registro continuo de espectros de absorción.

25B.3. Instrumentos de canales múltiples

Los conjuntos de fotodiodos (diodos-array) y los dispositivos de transferencia de carga comentados en la Sección 25A.4 son la base de los instrumentos de canales múltiples para absorción UV/visible. Suelen ser de haz sencillo como se ilustra en la Figura 25.21. El sistema de dispersión es un espectrógrafo de rejilla colocado después de la muestra o de la celda de referencia. El conjunto de fotodiodos se coloca en el plano focal del espectrógrafo. Estos detectores permiten la medida de todo un espectro en menos de 1 segundo. Con los diseños de haz sencillo, la corriente oscura se registra y almacena en la memoria de un computador. A continuación, se obtiene y se almacena el espectro de la fuente en la memoria, después de restar la corriente oscura. Finalmente se obtiene el espectro inicial de la muestra y, después de restar la corriente oscura, los valores de la muestra se dividen entre los valores de la fuente a cada longitud de onda y se calculan las absorbancias. Los instrumentos de canales múltiples se pueden configurar también como espectrofotómetros de «doble haz en el tiempo».

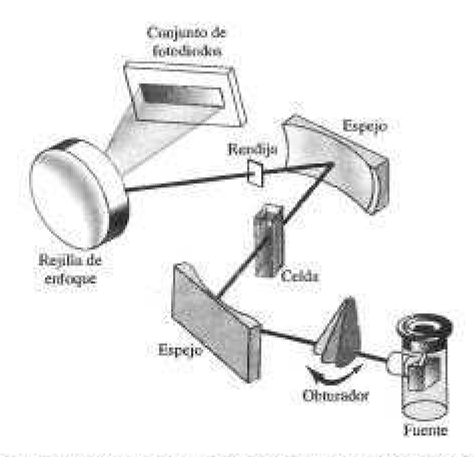


Figura 25.21. Diagrama de un espectrómetro de canales múltiples, basado en un espectrógrafo de rejilla con un conjunto de fotodiodos como detector.

El espectrofotómetro de la Figura 25.21 se puede controlar con la mayoría de los computadores personales. El instrumento (sin el computador) puede comprarse por unos $10 000. Diversos fabricantes de instrumentos combinan ahora conjuntos de sistemas de detectores con sondas de fibra óptica que transportan la luz hacia y desde la muestra. Esos instrumentos permiten hacer medidas en los sitios más adecuados, aunque estén alejados del espectrómetro. Se están empezado a utilizar un mayor número de detectores CCD y CID en sistemas de canales múltiples, particularmente cuando se puede aprovechar el carácter bidimensional de esos detectores para la formación de imágenes (véase la ilustración en color 14).



Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.

Albert Abraham Michelson (1852-1931) fue uno de los científicos más ingeniosos y dedicados de todos los tiempos. Se graduó por la Academia Naval de Estados Unidos y más tarde llegó a ser profesor de física en la Universidad de Chicago. Michelson pasó la mayor parte de su vida profesional estudiando las propiedades de la luz y realizó varios experimentos que sentaron los cimientos de nuestra visión moderna del universo. Inventó el interferómetro descrito en el Recuadro 25.7, para determinar el efecto del movimiento de la Tierra sobre la velocidad de la luz. Por sus muchos inventos y su aplicación al estudio de la luz, Michelson obtuvo el Premio Nobel de física en 1907. En la época en que Michelson murió, trataba junto a sus colaboradores de medir la velocidad de la luz en un tubo al vacío de una milla de largo ubicado en lo que hoy es Irvine, California.

25C ESPECTROFOTÓMETROS INFRARROJOS

En la espectroscopia IR se utilizan dos tipos de espectrómetros: de tipo dispersivo y de transformada de Fourier.

25C.1. Instrumentos dispersivos infrarrojos

Los instrumentos IR más antiguos eran invariablemente diseños dispersivos de doble haz. A menudo de la variedad de «doble haz en el tiempo» como muestra la Figura 25.20c, con la diferencia de que la ubicación del compartimiento para celdas con respecto al monocromador estaba invertido. En la mayoría de los instrumentos UV/visible, la celda se localiza entre el monocromador y el detector, a fin de evitar la fotodescomposición de la muestra, que puede ocurrir si ésta se expusiera a toda la potencia de la fuente. Observe que los instrumentos con conjuntos de fotodiodos suprimen este problema debido al corto tiempo de exposición de la muestra al rayo. En cambio, la radiación infrarroja no tiene suficiente energía para provocar la fotodescomposición. Además, la mayoría de las muestras son buenas emisoras de radiación IR. Así, en un instrumento IR, el compartimiento para celdas suele estar localizado entre la fuente y el monocromador.

Como ya se comentó en esta sección, los componentes de los instrumentos IR difieren significativamente de los que se hallan en los instrumentos UV/visible. Así, las fuentes IR son sólidos calentados y los detectores IR responden al calor y no a los fotones. Además, los componentes ópticos de los instrumentos IR se fabrican con sales pulidas, como cloruro de sodio o bromuro de potasio.

25C.2. Instrumentos de transformada de Fourier

Cuando los espectrómetros infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) salieron por primera vez al mercado a principios de la década de 1970, eran voluminosos y caros (más de $100 000) y requerían frecuentes ajustes mecánicos. Por estas razones, su empleo se limitaba para aplicaciones especiales en las que sus características únicas (gran velocidad, alta resolución, alta sensibilidad y excelente precisión y exactitud en cuanto a longitud de onda) eran esenciales. Sin embargo, actualmente los espectrómetros FTIR se han reducido a un tamaño de mesa, se han vuelto muy fiables y su mantenimiento es sencillo. Además, los modelos sencillos tienen ahora precios similares a los de los espectrómetros dispersivos sencillos. Por eso los espectrómetros FTIR están desplazando en gran parte a los instrumentos dispersivos en la mayoría de los laboratorios.

◄ Los espectrómetros de transformada de Fourier detectan todas las longitudes de onda todo el tiempo. Tienen mayor poder de concentración de luz que los instrumentos de dispersión y, por tanto, mejor precisión. Aunque el cálculo de la transformada de Fourier es complejo, se puede realizar sin dificultad con los computadores personales modernos, económicos y de alta velocidad.

Los instrumentos IR de transformada de Fourier no contienen elementos de dispersión y permiten detectar y medir todas las longitudes de onda simultáneamente. En lugar de monocromador, se utiliza un interferómetro para producir patrones de interferencia que contienen la información espectral infrarroja. Los mismos tipos de

fuentes que se utilizan en los instrumentos dispersivos se pueden utilizar en los espectrómetros FTIR. Los transductores son típicamente de sulfato de triglicina (un transductor piroeléctrico) o de teluro de cadmio y mercurio (un transductor fotoconductor). Para calcular la energía radiante en función de la longitud de onda, el interferómetro modula la señal de la fuente de manera que se pueda descifrar por la técnica matemática de transformadas de Fourier. Esta operación requiere un computador de alta velocidad para efectuar los cálculos necesarios. La teoría de las medidas sobre la transformada de Fourier se comenta en el Recuadro 25.7[8].

La mayoría de los espectrómetros FTIR de mesa son del tipo de haz sencillo. Para obtener el espectro de una muestra, primero se obtiene el espectro del fondo mediante la transformada de Fourier del interferograma que proviene de dicho fondo (disolvente, agua del ambiente y dióxido de carbono). A continuación se obtiene el espectro de la muestra. Finalmente se calcula la relación entre el espectro de la muestra, con haz sencillo, y el espectro del fondo y se traza la gráfica de la absorbancia o transmitancia frente a la longitud de onda o el número de onda. Con frecuencia, en los instrumentos de mesa el espectrómetro se purga con un gas inerte o seco, libre del CO_2 del aire, para reducir la absorción de fondo del vapor de agua y el CO_2.

Las principales ventajas de los instrumentos FTIR sobre los espectrómetros dispersivos son la mayor velocidad y sensibilidad, mayor poder de concentración de luz, mayor exactitud en la calibración de la longitud de onda, diseño mecánico más sencillo y la eliminación de los problemas de dispersión de la luz y emisión IR. Por estas ventajas, casi todos los nuevos instrumentos IR son sistemas FTIR.

RECUADRO 25.7

¿Cómo funciona un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier?

Los espectrómetros infrarrojos de transformada de Fourier incluyen un ingenioso dispositivo llamado **interferómetro de Michelson**, que fue desarrollado hace muchos años por A. A. Michelson para realizar medidas exactas de la longitud de onda de la radiación electromagnética y para efectuar medidas de distancia increíblemente exactas. Los principios de interferometría se aplican en muchas áreas de la ciencia, como química, física, astronomía y meteorología, y son aplicables en muchas regiones del espectro electromagnético.

La Figura 25R.6 muestra el diagrama de un interferómetro de Michelson. Consta de una fuente de luz colimada (véase en el lado izquierdo del diagrama), un espejo estacionario arriba, un espejo móvil a la derecha, un divisor de rayos y un detector. La fuente de luz puede ser continua, como en un espectroscopio FTIR, o puede ser una fuente monocromática, como un láser o una lámpara de arco de sodio para otras aplicaciones (por ejemplo, para medir distancias). Los espejos son de vidrio ultraplano, pulido con precisión, y con un recubrimiento reflexivo depositado como vapor sobre sus superficies. El espejo móvil suele estar montado en un soporte lineal muy preciso para que pueda moverse en dirección del rayo luminoso sin dejar de ser perpendicular a él, como muestra el diagrama.

La clave del funcionamiento del interferómetro es el *divisor de rayos*, que consiste por lo general en un espejo parcialmente plateado como los espejos-ventana que vemos en algunas tiendas y en las salas de interrogatorio de la policía. El divisor de rayos permite que una fracción de la luz que incide en él pase a través del espejo, y refleja la otra fracción. Este dispositivo funciona en ambas direcciones, de modo que la luz que incide en cualquiera de los lados del divisor de rayos es parcialmente reflejada y transmitida en parte.

Para simplificar el análisis, utilizaremos como fuente luminosa la línea azul de un láser de iones de argón. El rayo *A* que viene de la fuente choca con el divisor de rayos, que está inclinado 45° con respecto al rayo de entrada. Nuestro divisor de rayos está recubierto en su lado derecho, de modo que el rayo *A* entra en el vidrio y se refleja parcialmente en el lado posterior del recubrimiento. Sale del divisor de rayos como el rayo *A'* y asciende hacia el espejo fijo, donde se refleja de nuevo hacia abajo, rumbo al divisor de rayos. Parte del rayo se transmite entonces hacia abajo, a través del divisor de

[8] Véase también J. D. Ingle Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988; D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5.ª ed. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.

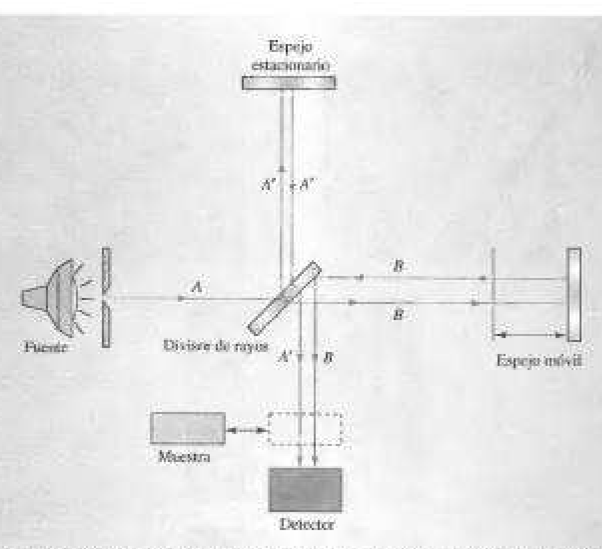


Figura 25R.6. Un interferómetro de Michelson. Un rayo procedente de la fuente luminosa se divide en dos rayos por el divisor de rayos. Los dos rayos recorren dos trayectorias separadas y convergen en el detector. Los dos rayos A' y B convergen en la misma región de espacio y forman un patrón de interferencia. Al mover el espejo móvil de la derecha, el patrón de interferencia cambia a través del detector y modula la señal óptica. El interferograma de referencia se registra y se utiliza como medida de la energía del rayo incidente en todas las longitudes de onda. Una muestra absorbente se intercala entonces en el rayo y así se registra el interferograma de muestra. Los dos interferogramas se utilizan para calcular el espectro de absorción de la muestra.

rayos, hacia el detector. Aunque el rayo pierde un poco de intensidad cada vez que interactúa con el espejo fijo y el divisor de rayos, el efecto neto es que una fracción (rayo A') del rayo incidente A termina en el detector.

En su primera interacción con el divisor de rayos, la fracción del rayo A que se transmite sale hacia la derecha, en dirección del espejo móvil, como rayo B. Entonces se refleja de nuevo hacia la izquierda rumbo al divisor de rayos, donde se refleja hacia abajo en dirección al detector. Con una alineación cuidadosa, el rayo A' y el rayo B son colineales e inciden en el detector en el mismo punto.

El propósito general de la óptica del interferómetro es dividir el rayo incidente en dos rayos que se mueven por el espacio con trayectorias separadas y después vuelven a unirse en el detector. En esta región es donde los dos rayos, o frentes de ondas, interactúan para formar un **patrón de interferencia**. El origen del patrón de interferencia se ilustra en la Figura 25R.7, que es una representación bidimensional de la interacción de los dos frentes de ondas esféricos. Los rayos A' y B convergen e interactúan como las dos fuentes luminosas puntuales representadas en la parte superior de la figura. Cuando los dos rayos interfieren, forman un patrón similar al que se muestra. En las regiones donde las ondas interfieren constructivamente aparecen bandas brillantes, y donde se presenta la interferencia destructiva se forman bandas oscuras. A esa sucesión de bandas de luz y oscuridad se la conoce como **franjas de interferencia**. Esas franjas aparecen en el detector como una imagen de salida mostrada en la parte inferior de la figura. En las primeras versiones del interferómetro de Michelson, el detector era el ojo humano, auxiliado con un telescopio. Las franjas se contaban o se medían a través del telescopio.

Cuando el espejo móvil se mueve hacia la izquierda a velocidad constante, el patrón de interferencia se desliza gradualmente hasta más allá del detector, mientras la trayectoria que recorre el rayo B se acorta gradualmente. La forma del patrón de interferencia se mantiene idéntica, pero las posiciones de interferencia constructiva y destructiva se desplazan a medida que cambia el valor de la diferencia entre las trayectorias. Por ejemplo, si la longitud de onda de nuestra fuente láser es λ, cuando movemos el

(continúa)

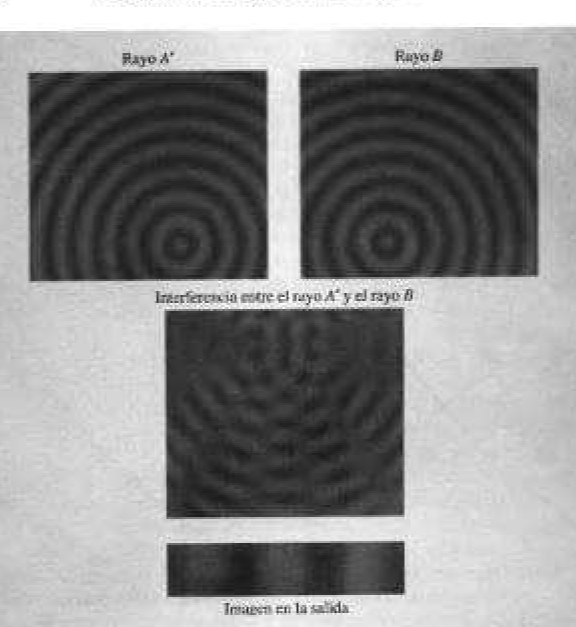


Figura 25R.7. Representación bidimensional de la interferencia de dos frentes de ondas monocromáticas de la misma frecuencia. El rayo A' y el rayo B que vemos arriba forman el patrón de interferencia que aparece en medio, y los dos frentes de ondas interfieren constructiva y destructivamente. La imagen de la parte inferior aparece en la salida del interferómetro de Michelson colocado perpendicularmente al plano del patrón de interferencia bidimensional.

espejo en una distancia de $\lambda/4$, la diferencia entre las trayectorias de los dos rayos cambia en $\lambda/2$, y donde existía una interferencia constructiva ahora hay interferencia destructiva. Si movemos el espejo otra distancia $\lambda/4$, la diferencia de trayectorias cambia de nuevo en $\lambda/2$, y otra vez tenemos interferencia constructiva. Cuando el espejo se mueve, los dos frentes de ondas se intercambian recíprocamente en el espacio y pasan a través del detector franjas alternas de luz y oscuridad, como se muestra en la Figura 25R.8a. En el detector, hallamos el perfil de intensidad sinusoidal que muestra la Figura 25R.8b. A este perfil se lo denomina **interferograma**. El efecto neto del movimiento uniforme constante del espejo es que la intensidad de la luz en la salida del interferómetro es **modulada**, es decir, modificada sistemáticamente de forma controlada con precisión, como muestra la figura. En la práctica, no resulta muy fácil mover el espejo del interferómetro a una velocidad constante y controlada con precisión. Hay una forma mejor y mucho más precisa de vigilar el movimiento del espejo, utilizando un segundo interferómetro paralelo[9]. En este caso, se supone que podemos medir o vigilar el avance del espejo y compensar por medios informáticos cualquier falta de uniformidad en el movimiento.

Hemos establecido que un interferómetro de Michelson con una fuente luminosa monocromática produce en el detector una señal sinusoidal variable cuando el espejo se mueve a velocidad constante. Ahora tenemos que investigar qué sucede con la señal una vez que se registra. Aunque las características de los interferómetros de Michelson se conocen desde hace más de un siglo, y el aparato matemático para el tratamiento de los datos está disponible desde hace dos siglos, el dispositivo no se pudo utilizar habitualmente para la espectroscopia hasta que se produjeron dos adelantos: (1) la aparición de computadores económicos de alta velocidad y (2) la aparición los métodos informáticos apropiados para manejar el enorme número de cálculos necesarios sobre los datos obtenidos en los experimentos interferométricos. En suma, los principios de la síntesis y

[9] D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5.ª ed., Capítulo 5, p. 393. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.



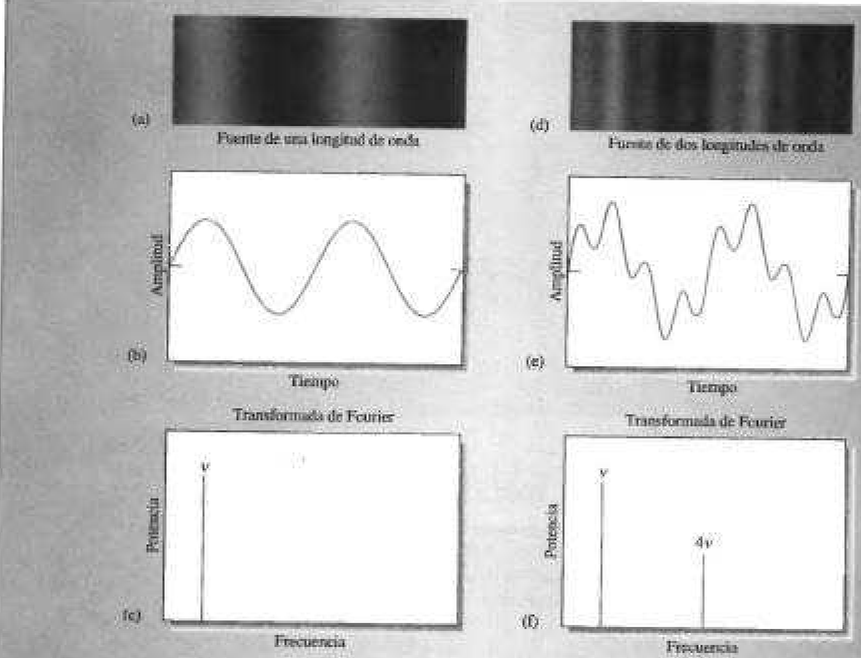


Figura 25R.8. Formación de interferogramas en la salida del interferómetro de Michelson. (a) Patrón de interferencia en la salida del interferómetro, resultante de una fuente monocromática. (b) Señal que varía sinusoidalmente, producida en el detector por el patrón en (a). (c) Espectro de frecuencias de la fuente luminosa monocromática, resultante de la transformación de Fourier de la señal en (b). (d) Patrón de interferencia en la salida del interferómetro, resultante de una fuente de dos colores. (e) Señal compleja producida por el patrón de interferencia de (d) al incidir en el detector. (f) Espectro de frecuencias de la fuente de dos colores.

análisis de Fourier nos indican que cualquier forma de onda puede ser representada como una serie de ondas sinusoidales y, en consecuencia, cualquier combinación de ondas sinusoidales puede ser reducida a una serie de sinusoides de frecuencia conocida. Esta idea se puede aplicar a la señal sinusoidal detectada en la salida del interferómetro de Michelson mostrada en la Figura 25R.8b.

Si sometemos la señal de la figura al análisis de Fourier por medio de un algoritmo de computador conocido como la transformada de Fourier rápida (FFT), obtenemos el espectro de frecuencia mostrado en la Figura 25R.8c. Observe que la forma de onda original de la Figura 25R.8b es una señal dependiente del tiempo; la salida resultante de la FFT es una señal dependiente de la frecuencia. En otras palabras, la FFT recibe las señales de amplitud en el **dominio de tiempo** y las convierte en potencia en el **dominio de frecuencia**. Dado que la salida del interferómetro es una onda sinusoidal de una sola frecuencia, el espectro de frecuencias muestra un solo pico afilado ν, la frecuencia de la onda sinusoidal original. Esta frecuencia es proporcional a la frecuencia óptica emitida por la fuente láser, pero de valor mucho más bajo, por lo que puede medirse y manipularse con la electrónica moderna. Ahora modificamos el interferómetro para que podamos obtener una segunda onda sinusoidal en la salida. Una forma de lograr esto consiste simplemente en agregar una segunda longitud de onda a nuestra fuente luminosa. Experimentalmente, un segundo láser u otra fuente de luz monocromática a la entrada del interferómetro produce un rayo que sólo contiene dos longitudes de onda.

Por ejemplo, suponga que la segunda longitud de onda es un cuarto de la primera; es decir, la segunda frecuencia es 4ν. Suponga también que su intensidad es igual a la mitad de la intensidad de la fuente original. Como resultado, la señal que aparecería en la salida del interferómetro mostraría un patrón algo más complejo que en el

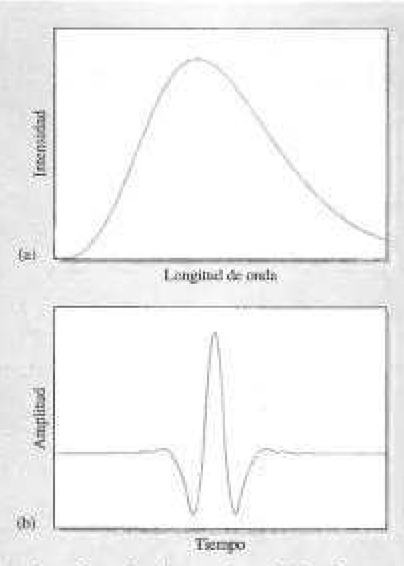


Figura 25R.9. (a) Espectro de una fuente luminosa continua. (b) Interferograma de la fuente luminosa de (a) producido en la salida del interferómetro de Michelson.

ejemplo de una sola longitud de onda, como muestra la Figura 25R.8d. La gráfica de la señal del detector aparece como la suma de las dos ondas sinusoidales (Figura 25R.8e). Entonces aplicamos la FFT a la señal sinusoidal compleja para producir el espectro de frecuencias de la Figura 25R.8f.

Este espectro revela sólo dos frecuencias en ν y 4ν, y las magnitudes relativas de los dos picos afilados de frecuencias son proporcionales a las amplitudes de las dos ondas sinusoidales que forman la señal original. Las dos frecuencias corresponden a las dos longitudes de onda de la fuente luminosa de nuestro interferómetro, y la FFT ha revelado las intensidades de la fuente y esas dos longitudes de onda.

Para ilustrar cómo se utiliza el interferómetro de Michelson en experimentos prácticos, colocamos en la entrada del interferómetro una fuente luminosa infrarroja continua (Figura 25R.9a) que contiene un enorme número de longitudes de onda. A medida que el espejo se mueve sobre su trayectoria, todas las longitudes de onda son moduladas simultáneamente y eso produce un interesante interferograma como el que se muestra en la Figura 25R.9b. Este interferograma contiene toda la información que necesitamos en un experimento de espectroscopia, acerca de la intensidad de la fuente luminosa a todas sus longitudes de onda.

Como se indicó en la sección anterior, esta forma de adquirir información sobre intensidades ofrece varias ventajas sobre el empleo de un espectrómetro de barrido[10]. La primera ventaja es la rapidez. El espejo se puede mover en cuestión de segundos y un computador conectado con el detector puede reunir todos los datos necesarios mientras se realiza la exploración o barrido con el espejo. En pocos segundos más, el computador puede calcular la FFT y producir un espectro de frecuencias que contiene toda la información sobre intensidades. La siguiente ventaja es la pronunciada por Fellgett, quien afirma que los interferómetros de Michelson pueden producir relaciones de señal a ruido más altas y en menor tiempo que los espectrómetros de dispersión equivalentes. Finalmente el rendimiento, o la ventaja de Jacquinot, pues este sistema permite que pase por la muestra entre 10 y 200 veces más radiación que con los espectrómetros dispersivos estándar. Con frecuencia estas ventajas son compensadas por la menor sensibilidad de los detectores que se emplean en los espectrómetros FTIR. En estas circunstancias, la rapidez del proceso de medida y la sencillez y fiabilidad de los

[10] J. D. Ingle Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, pp. 425-426. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.

espectrómetros FTIR se consideran primordiales. En el Capítulo 26 se amplía la información al respecto.

Hasta este punto de la exposición de los espectrómetros FTIF, sólo se ha mostrado la manera en la cual el interferómetro de Michelson puede proporcionar información sobre la intensidad de una fuente luminosa en función de la longitud de onda. El espectro de una muestra se puede obtener generando primero un interferograma de referencia de la fuente sin interponer ninguna muestra en la trayectoria de la luz, como se ilustra en la Figura 25R.6. Posteriormente se coloca la muestra en la trayectoria indicada por la flecha y el recuadro marcado con línea discontinua en la figura y se repite el barrido con el espejo para obtener un segundo interferograma. En la espectrometría FTIR, la muestra absorbe radiación infrarroja y eso atenúa los rayos en el interferómetro. Entonces se hace un cómputo para encontrar la diferencia entre el segundo interferograma (muestra) y el interferograma de referencia. Puesto que el interferograma de la diferencia depende únicamente de la absorción de radiación por la muestra, la FFT se realiza sobre los datos resultantes, lo que conduce así a la obtención del espectro IR de la muestra. En el Capítulo 26 se muestra un ejemplo específico de este proceso. Por último, se debe señalar que la FFT se puede realizar con el computador personal moderno más sencillo, provisto del software adecuado. Muchos paquetes de software como Mathcad, Mathematica, Matlab e incluso el Data Analysis de Toolpak de Excel, tienen funciones interconstruidas para el análisis de Fourier. Esas herramientas se emplean ampliamente en ciencia e ingeniería para una gran variedad de tareas de procesado de señales.

WWWWWWWWWW
WWWWWWWWWW
WWWWWWWWWW

TAREAS EN LA RED

Utilice las herramientas de búsqueda para encontrar compañías que fabriquen monocromadores. Visite las páginas Web de esas compañías y localice algún monocromador UV/visible del diseño Czerny-Turner que tenga una resolución mejor que 0.1 nm. Haga una lista de otras especificaciones importantes de monocromadores y describa su significado y cómo afectan a la calidad de las medidas espectroscópicas analíticas. A partir de las especificaciones y los precios, si dispone de ellos, determine los factores que tienen un efecto más significativo sobre el costo de los monocromadores.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

25.1. Describa las diferencias y las ventajas específicas de uno sobre el otro:
- *(a) filtros y monocromadores como selectores de longitudes de onda
- (b) fotodiodos en estado sólido y fototubos como detectores de radiación electromagnética
- *(c) fototubos y tubos fotomultiplicadores
- (d) espectrofotómetros convencionales y con conjunto de diodos.

25.2. Defina la expresión *ancho de banda efectivo de un filtro.*

*25.3. ¿Por qué los tubos fotomultiplicadores no son adecuados para la detección de radiación infrarroja?

25.4. ¿Por qué los análisis cuantitativo y cualitativo requieren a menudo diferentes anchuras de rendija en el monocromador?

*25.5. ¿Por qué algunas veces se introduce yodo en las lámparas de tungsteno?

25.6. Describa las diferencias y las ventajas específicas que uno tenga sobre el otro:
- (a) espectrofotómetros y fotómetros
- (b) espectrógrafos y policromadores
- (c) monocromadores y policromadores
- (d) instrumentos de un solo rayo y de doble rayo para la medida de absorbancia
- (e) espectrofotómetros convencionales y con conjunto de diodos.

25.7. La ley de desplazamiento de Wien establece que la máxima longitud de onda en micrómetros para la radiación del cuerpo negro es

$$\lambda_{max}T = 2.90 \times 10^3$$

donde T es la temperatura en grados Kelvin. Calcule la longitud de onda máxima para un cuerpo negro que ha sido calentado a *(a) 4000 K, (b) 3000 K, *(c) 2000 K y (d) 1000 K.

25.8. La ley de Stefan establece que la energía total que emite un cuerpo negro por unidad de tiempo y por unidad de área es

$$E_t = \alpha T^4$$

donde σ es 5.69×10^{-8} W/m^{2}K^4. Calcule la energía resultante total en W/m^2 para los cuerpos negros descritos en el Problema 25.7.

***25.9.** Las relaciones descritas en los Problemas 23.7 y 23.8 pueden ser útiles para resolver lo siguiente.
- (a) Calcule la longitud de onda de la emisión máxima de una bombilla con filamento de tungsteno que funciona a 2870 K y a 3000 K.
- (b) Calcule la energía total resultante de la bombilla en W/cm^2.

25.10. ¿Cuál es el requisito mínimo para obtener resultados reproducibles con un espectrofotómetro de un solo rayo?

***25.11.** ¿Cuál es el propósito de (a) el ajuste a 0% T y (b) el ajuste a 100% T de un espectrofotómetro?

25.12. ¿Qué variables experimentales hay que controlar para garantizar que los datos de absorbancia sean reproducibles?

***25.13.** ¿Cuáles son las principales ventajas de los instrumentos IR de transformada de Fourier sobre los instrumentos IR dispersivos?

25.14. Un fotómetro con respuesta lineal a la radiación produjo una lectura de 595 mV con un blanco en la trayectoria de la luz y 139 mV cuando éste fue sustituido por una solución absorbente. Calcule
- *(a) el porcentaje de transmitancia y absorbancia de la solución absorbente.
- (b) la transmitancia esperada si la concentración del absorbente es la mitad de la que había en la solución original.
- *(c) la transmitancia esperada si la trayectoria de la luz a través de la solución original se duplica.

25.15. Un fotómetro portátil con respuesta lineal a la radiación registró 83.2 μA con una solución modelo en la trayectoria de la luz. Al reemplazar ésta con una solución absorbente se obtuvo una respuesta de 45.1 μA. Calcule
- (a) la transmitancia porcentual de la solución muestra.
- *(b) la absorbancia de la solución muestra.
- (c) la transmitancia que se espera de una solución en la que la concentración del absorbente es un tercio de la que tenía la solución muestra original.
- *(d) la transmitancia que se espera de una solución que tiene el doble de concentración que la solución muestra.

25.16. ¿Por qué una lámpara de deuterio produce un espectro continuo y no un espectro de líneas en el rango ultravioleta?

***25.17.** ¿Cuáles son las diferencias entre un detector de fotones y un detector de calor?

25.18. Describa las diferencias entre un fotómetro de absorción y un fotómetro de fluorescencia.

***25.19.** Describa la diferencia fundamental entre un espectrómetro para medir la absorción y otro para realizar estudios de emisión.

25.20. ¿Qué datos se necesitan para describir las características de rendimiento de un filtro de interferencia?

25.21. Defina
- *(a) corriente oscura.
- (b) transductor.
- (c) radiación dispersa (en un monocromador).
- (d) semiconductor tipo n.
- *(e) portador mayoritario.
- (f) capa de transición.

***25.22.** Se va a fabricar un filtro de interferencia para aislar la banda de absorción de CS_2 a 4.54 m.
- (a) Si la determinación se basa en la interferencia de primer orden, ¿qué espesor deberá tener la capa dieléctrica (índice de refracción 1.34)?
- (b) ¿Qué otras longitudes de onda serán transmitidas?

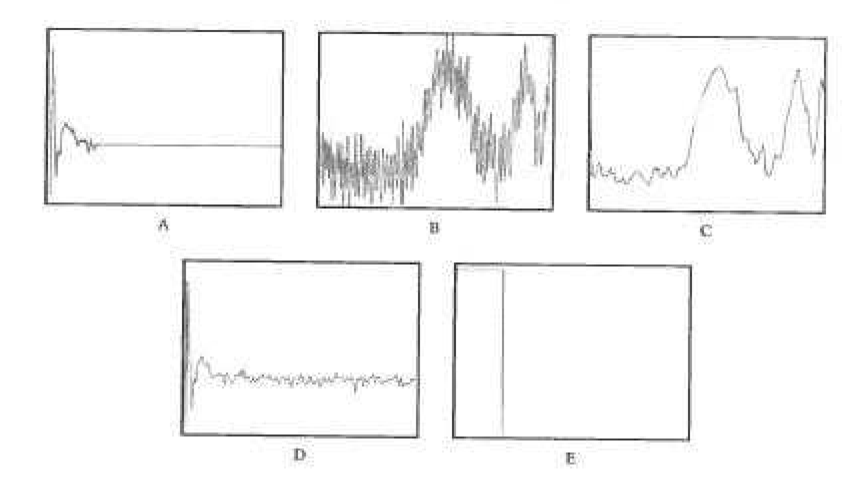
25.23. Los siguientes datos fueron obtenidos con un espectrofotómetro con conjunto de diodos en un experimento para medir el espectro del complejo Co(II)-EDTA. La columna correspondiente a $P_{solución}$ es la señal relativa obtenida colocando en la celda la solución muestra después de restar la señal oscura. La columna correspondiente a $P_{disolvente}$ es la señal de referencia obtenida colocando en la celda únicamente disolvente después de restar la señal oscura. Halle la transmitancia y la absorbancia a cada longitud de onda. Haga una gráfica del espectro del compuesto.

Longitud de onda, nm	$P_{disolvente}$	$P_{solución}$
350	0.002689	0.002560
375	0.006326	0.005995
400	0.016975	0.015143
425	0.035517	0.031648
450	0.062425	0.024978
475	0.095374	0.019073
500	0.140567	0.023275
525	0.188984	0.037448
550	0.263103	0.088537
575	0.318361	0.200872
600	0.394600	0.278072
625	0.477018	0.363525
650	0.564295	0.468281
675	0.655066	0.611062
700	0.739180	0.704126
725	0.813694	0.777466
750	0.885979	0.863224
775	0.945083	0.921446
800	1.000000	0.977237

25.24. **Problema desafío:** Horlick describió los principios matemáticos de la transformada de Fourier, interpretándolos gráficamente y describiendo cómo pue-

den utilizarse en espectroscopia analítica[11]. Lea el artículo y responda las siguientes preguntas.

(a) Defina *dominio de tiempo* y *dominio de frecuencia*.
(b) Escriba la ecuación de la integral de Fourier y su transformación, y defina cada uno de los términos de las ecuaciones.
(c) El estudio muestra las señales del dominio del tiempo para una onda coseno de 32 ciclos, una onda coseno de 21 ciclos y una onda coseno de 10 ciclos, además de las transformadas de Fourier de estas señales. ¿Cómo cambia la forma de la señal del dominio de frecuencia cuando el número de ciclos de la forma de onda original cambia?
(d) El autor describe el fenómeno de *amortiguación*. ¿Qué efecto tiene la amortiguación sobre las ondas coseno originales? ¿Qué efecto tiene sobre las transformaciones de Fourier resultantes?
(e) ¿Qué es una función de resolución?
(f) ¿Qué es el proceso de convolución?
(g) Comente cómo la selección de la función de resolución puede afectar a la apariencia de un espectro.
(h) La convolución puede utilizarse para reducir la cantidad de ruido en un espectro ruidoso. Considere las siguientes gráficas de señales de dominio de tiempo y dominio de frecuencia. De nombre a los ejes de las cinco gráficas. Por ejemplo, la gráfica B se debe definir como «amplitud frente a tiempo». Caracterice cada gráfica como una señal de dominio de tiempo o de dominio de frecuencia.
(i) Describa las relaciones matemáticas entre las gráficas. Por ejemplo, ¿cómo se llegaría a la gráfica A desde las gráficas D y E?
(j) Comente la importancia práctica de la posibilidad de reducir el ruido en las señales espectroscópicas.

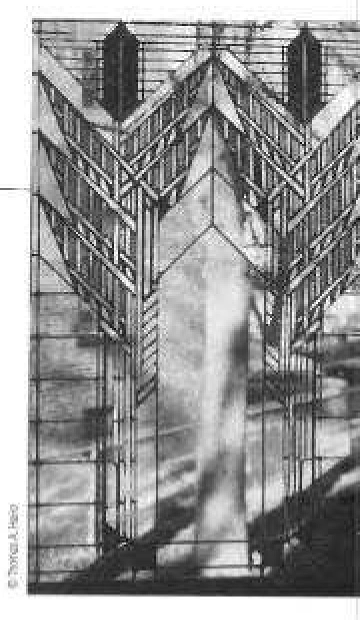


[11] G. Horlick, *Anal. Chem.*, **1971**, 43(8), 61A-66A.

CAPÍTULO 26

Espectrometría de absorción molecular

La fabricación de vidrio se cuenta entre las técnicas más antiguas, ya que se remonta al Neolítico, unos 10 000 años atrás. El vidrio común es transparente porque los electrones de valencia en la estructura del silicato no reciben energía suficiente, de la luz visible, para excitarlos desde su estado fundamental, en la banda de valencia, a la banda de conducción. Comenzando con los egipcios, en el segundo milenio antes de Cristo, los vidrieros aprendieron cómo añadir diversos compuestos para producir vidrio de color. Estos aditivos contienen metales de transición para proporcionar niveles de energía accesibles, de modo que ocurra la absorción de luz y se obtenga vidrio de color. El vidrio de color se utiliza mucho en el arte y la arquitectura, por ejemplo, en las vidrieras que se muestran en la fotografía. La espectroscopia óptica sirve para caracterizar los vidrios de color mediante el registro de sus espectros de absorción. Esta información se puede usar en diversos campos, como la historia del arte, para caracterizar, identificar y encontrar el origen y desarrollo de obras de arte; en arqueología, para explorar los orígenes de la humanidad, y en medicina forense, para correlacionar evidencias en la investigación de delitos.


© Thomas A. Heinz

La espectroscopia molecular basada en la radiación ultravioleta, visible e infrarroja se emplea mucho en la identificación y determinación de muchas especies inorgánicas, orgánicas y bioquímicas[1]. *La espectroscopia de absorción molecular ultravioleta y visible se emplea en el análisis cuantitativo y es probable que sea la técnica más utilizada en los laboratorios químicos y clínicos de todo el mundo. La espectroscopia de absorción infrarroja es una herramienta poderosa para determinar la estructura de compuestos inorgánicos y orgánicos. Además, desempeña una función importante en el análisis cuantitativo, sobre todo en el área de la contaminación ambiental.*

26A ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR ULTRAVIOLETA Y VISIBLE

En esta sección, se consideran primero los tipos de especies moleculares que absorben la radiación ultravioleta (UV) y visible. Posteriormente, se describen las aplicaciones cuantitativas y cualitativas de la espectroscopia en la región UV-visible del

[1] Véase un análisis más detallado de la espectroscopia de absorción en E. J. Meehan, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2.ª ed., Parte I, Vol. 7, Cap. 2, P. J. Elving, E. J. Meehan e I. M. Kolthoff (eds.). Nueva York: Wiley, 1981; *Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry*, Vol. 1, C. Burgess y A. Knowles (eds.), Nueva York: Chapman y Hall, 1981; J. D. Ingle Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Capítulos 12-14. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1988.

espectro. La sección termina con el análisis de las valoraciones espectrofotométricas y estudios de la composición de iones complejos.

26A.1. Especies absorbentes

▶ Una banda consiste en un gran número de líneas de rotación y vibración muy juntas. Las energías relacionadas con las líneas difieren muy poco entre sí.

Como se señala la Sección 24C.2, la absorción de radiación ultravioleta y visible por parte de las moléculas ocurre en una o más bandas de absorción electrónicas, cada una de las cuales se compone de muchas líneas muy juntas pero discretas. Cada línea surge de la transición de un electrón del estado fundamental a uno de los muchos estados de energía vibratoria y rotatoria relacionados con cada estado de energía electrónica excitado. Puesto que existen muchos de estos estados vibratorios y rotatorios, y además su energía difiere muy poco, el número de líneas contenidas en la banda característica es bastante grande y su desplazamiento entre sí es muy pequeño.

Como se indica en la Figura 24.14a, el espectro de absorción visible del vapor de 1,2,3,4-tetrazina muestra la estructura final debida a numerosos niveles de rotación y vibración relacionados con los estados electrónicos excitados de esta molécula aromática. En el estado gaseoso, cada una de las moléculas de tetrazina están separadas entre sí lo suficiente para vibrar y girar con libertad y aparecen muchas líneas de absorción como resultado del gran número de estados de energía vibratoria y rotatoria. Sin embargo, en el estado condensado o en solución, las moléculas de tetrazina tienen poca libertad para girar, de modo que desaparecen las líneas resultantes de diferencias entre los niveles de energía rotacional. Más aún, cuando las moléculas de disolvente rodean a las de tetrazina, la energía de los diversos niveles vibratorios se modifica de manera no uniforme, y la energía de un estado específico en una muestra de moléculas de soluto aparece como un solo pico ancho. Este efecto es mayor con disolventes polares, como el agua, que en los medios de hidrocarbono no polar. Este efecto del disolvente se ilustra en las Figuras 24.14b y 24.14c.

Absorción por compuestos orgánicos

La absorción de radiación por moléculas orgánicas en la región de longitud de onda entre 180 y 780 nm resulta de la interacción de los fotones y electrones que participan de manera directa en la formación de enlaces (así, se asocian a más de un átomo) o que se localizan en torno a átomos como los de oxígeno, azufre, nitrógeno y halógenos.

La longitud de onda a la que absorbe una molécula orgánica depende de la fortaleza de los enlaces de sus electrones. Los electrones compartidos en los enlaces simples carbono-carbono o carbono-hidrógeno están sujetos con tal firmeza que su excitación requiere energías que corresponden a la longitud de onda de la región ultravioleta al vacío inferior a 180 nm. No se utilizan los espectros de enlace simple para fines analíticos como resultado de las dificultades experimentales de trabajar en esta región. Estas dificultades se presentan debido a que el cuarzo y los componentes atmosféricos absorben en esta región, de modo que son necesarios espectrofotómetros al vacío con elementos ópticos de fluoruro de litio.

Los **cromóforos** son grupos orgánicos funcionales no saturados que absorben en las regiones ultravioleta o visible.

Los electrones de enlaces dobles y triples de moléculas orgánicas se sujetan con menos fuerza y, por tanto, se excitan mediante radiación con más facilidad; así las especies con enlaces no saturados exhiben picos de absorción útiles. Los grupos funcionales orgánicos no saturados que absorben en las regiones ultravioleta o visible se llaman **cromóforos**. En la Tabla 26.1 se detallan algunos cromóforos y las longitudes de onda aproximadas a las cuales absorben. Los datos correspondientes a la intensidad de pico y posición pueden servir sólo como guía aproximada para fines de identificación, ya que se ven afectados por efectos del disolvente y otros

TABLA 26.1

Características de absorción de algunos cromóforos orgánicos

Cromóforo	Ejemplo	Disolvente	$\lambda_{máx}$, nm	$\varepsilon_{máx}$
Alqueno	$C_6H_{13}CH{=}CH_2$	*n*-Heptano	177	13 000
Alqueno conjugado	$CH_2{=}CHCH{=}CH_2$	*n*-Heptano	217	21 000
Alquino	$C_5H_{11}C{\equiv}C{-}CH_3$	*n*-Heptano	178	10 000
			196	2000
			225	160
Carbonilo	CH_3CCH_3 (C=O)	*n*-Hexano	186	1000
			280	16
	CH_3CH (C=O)	*n*-Hexano	180	Grande
			293	12
Carboxilo	CH_3COH (C=O)	Etanol	204	41
Amido	CH_3CNH_2 (C=O)	Agua	214	60
Azo	$CH_3N{=}NCH_3$	Etanol	339	5
Nitro	CH_3NO_2	Isooctano	280	22
Nitroso	C_4H_9NO	Éter etílico	300	100
			665	20
Nitrato	$C_2H_5ONO_2$	Dioxano	270	12
Aromático	Benceno	*n*-Hexano	204	7900
			256	200

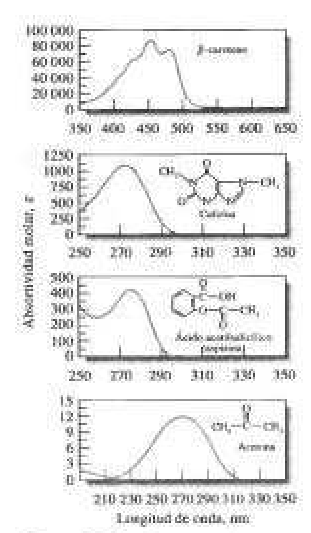


Figura 26.1. Espectros de absorción de compuestos orgánicos representativos.

detalles estructurales de la molécula. Además, la conjugación entre dos o más cromóforos tiende a causar desviaciones de los máximos a longitudes de onda mayores. Por último, los efectos vibratorios amplían los picos de absorción en las regiones ultravioleta y visible, lo que dificulta la determinación exacta de un máximo de absorción. En la Figura 26.1 se muestran espectros característicos de compuestos orgánicos.

Los compuestos orgánicos saturados que contienen heteroátomos, como el oxígeno, nitrógeno, azufre o halógenos, poseen electrones no compartidos que se pueden excitar mediante radiación en el intervalo de 170 a 250 nm. En la Tabla 26.2 se enumeran algunos ejemplos de estos compuestos. Algunos, como los alcoholes y éteres, son disolventes comunes, de modo que su absorción en esta región impide medir la absorción de analitos disueltos en dichos compuestos a longitudes de onda menores de 180 a 200 nm. En ocasiones, la absorción en esta región se emplea para determinar compuestos que contiene halógenos y azufre.

TABLA 26.2

Absorción por compuestos orgánicos que contienen heteroátomos no saturados

Compuesto	$\lambda_{máx}$, nm	$\varepsilon_{máx}$
CH_3OH	167	1480
$(CH_3)_2O$	184	2520
CH_3Cl	173	200
CH_3I	258	365
$(CH_3)_2S$	229	140
CH_3NH_2	215	600
$(CH_3)_3N$	227	900

Absorción por especies inorgánicas

En general, los iones y complejos de elementos de las dos primeras series de transición absorben bandas amplias de radiación visible en al menos uno de sus estados de oxidación y como resultado son coloreados (por ejemplo, véase la Figura 26.2). Aquí, la absorción abarca transiciones entre orbitales *d* llenos y vacíos con energías que dependen de los ligandos enlazados con los iones metálicos. Las diferencias de energía entre estos orbitales *d* (y, por consiguiente, la posición del pico de absorción correspondiente) dependen de la posición del elemento en la tabla periódica, de su estado de oxidación y de la naturaleza del ligando enlazado.

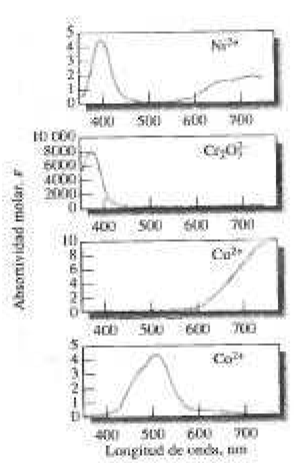


Figura 26.2. Espectros de absorción de soluciones acuosas de diversos iones de metales de transición.

Un complejo de transferencia de carga es una especie muy absorbente constituida por una especie donadora de electrones unida a una especie que acepta electrones.

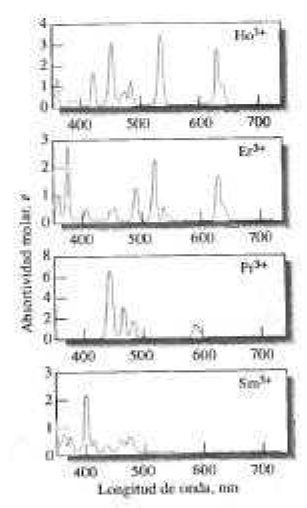


Figura 26.3. Espectros de absorción de soluciones acuosas de iones de tierras raras.

Los espectros de absorción de iones de las series de transición de lantánidos y actínidos difieren sustancialmente de los mostrados en la Figura 26.3. Los electrones causantes de la absorción de estos elementos (*4f* y *5f*, respectivamente) están protegidos contra influencias externas por electrones que ocupan orbitales con número cuántico principal mayor. En consecuencia, las bandas tienden a ser estrechas y a no verse afectadas, relativamente, por las especies que se enlazan con los electrones externos (Figura 26.3).

Absorción por transferencia de cargas

Para fines cuantitativos, la absorción por transferencia de cargas reviste una importancia especial, ya que las absortividades molares son particularmente grandes ($\varepsilon > 10\,000$), lo que da lugar a una alta sensibilidad. Muchos complejos inorgánicos y orgánicos exhiben este tipo de absorción y por ello se llaman complejos de transferencia de carga.

Un **complejo de transferencia de carga** consiste en un grupo donador de electrones enlazado con un aceptor de electrones. Cuando este producto absorbe radiación, un electrón del donador se transfiere a un orbital que en gran medida tiene relación con el aceptor. Así, el estado excitado es el producto de un tipo de proceso de oxidación-reducción interno. Este comportamiento difiere del que corresponde a un cromóforo orgánico, en el que el electrón excitado está en un orbital molecular compartido por dos o más átomos.

Ejemplos comunes de complejos de transferencia de carga son los complejos fenólicos de hierro(III), el complejo de 1,10-fenantrolina de hierro(II), yoduro y yodo molecular y el complejo ferrocianuro férrico, del que depende el color azul de Prusia. El color rojo del complejo hierro(III)-tiocianato es un ejemplo adicional de la absorción por transferencia de carga. La absorción de un fotón produce la transferencia de un electrón del ion tiocianato a un orbital relacionado en gran parte con el ion hierro(III). El producto es una especie excitada en la que predominan el hierro(II) y el radical tiocianato, SCN. Al igual que sucede con otros tipos de excitación electrónica, el electrón de este complejo regresa a su estado original después de un breve periodo. Sin embargo, en ocasiones el complejo excitado se disocia y puede generar productos de oxidación-reducción fotoquímica. La Figura 26.4 muestra tres espectros de complejos de transferencia de carga.

El metal sirve como aceptor de electrones en muchos complejos de transferencia de carga relacionados con un ion metálico. Existen algunas excepciones tales como los complejos de 1,10-fenantrolina de hierro(II) (Sección 37N-2) y cobre(I), en los que el ligando es el aceptor y el ion metálico el donador.

26A.2. Aplicaciones cualitativas de la espectroscopia ultravioleta y visible

Las medidas espectrofotométricas con radiación ultravioleta son útiles para la detección de grupos cromóforos, como los que se muestran en la Tabla 26.1[2]. Debido a que las moléculas grandes, incluso las más complejas, son transparentes a la radiación mayor de 180 nm, la aparición de uno o más picos en la región de 200 a 400 nm es una clara indicación de la presencia de grupos no saturados o de átomos como los de azufre o halógenos. Generalmente se puede tener una idea de la identidad de los grupos absorbentes al comparar el espectro de un analito frente a los de moléculas sencillas que contengan distintos grupos cromófo-

[2] Véase un análisis detallado de la espectroscopia de absorción ultravioleta en la identificación de grupos funcionales orgánicos en R. M. Silverstein y F. X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6.ª ed., Capítulo 7. Nueva York: Wiley. 1997.

cos[3]. Sin embargo, normalmente los espectros ultravioleta no poseen una estructura lo suficientemente fina para permitir la identificación inequívoca del analito. Así, los datos cualitativos ultravioleta deben complementarse con otros datos físicos o químicos, como los espectros de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y masas, así como información de solubilidad y temperaturas de fusión y ebullición.

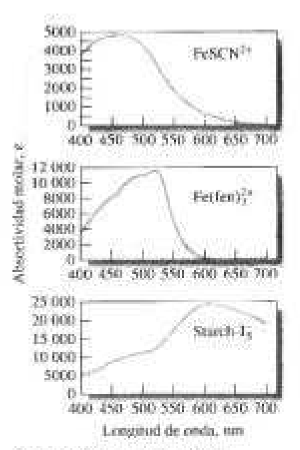


Figura 26.4. Espectros de absorción de complejos acuosos de transferencia de carga.

Disolventes

Para obtener los espectros en el ultravioleta con fines cualitativos se suelen emplear disoluciones diluidas del analito. Sin embargo, en el caso de compuestos volátiles los espectros en fase gaseosa son más útiles que los de fase líquida o en disolución (por ejemplo, compare las Figuras 24.14a y 24.14b). Los espectros en fase gaseosa se obtienen permitiendo que se evaporen una o dos gotas del líquido puro y se equilibren con la atmósfera en una cubeta tapada.

Un disolvente para espectroscopia ultravioleta y visible debe ser transparente en la región del espectro donde el soluto absorbe y debe disolver una cantidad suficiente de la muestra para poder obtener un espectro de analito bien definido. Además, hay que considerar posibles interacciones del disolvente con la especie absorbente. Por ejemplo, los disolventes polares, como el agua, alcoholes, ésteres y cetonas, tienden a eliminar los espectros de vibraciones y por ello se deben evitar para preservar detalles espectrales. Con los disolventes no polares, como el ciclohexano, se obtienen espectros que se asemejan más a los de un gas (por ejemplo, compare los tres espectros de la Figura 24.14). Además, la polaridad del disolvente suele influir en la posición de los máximos de absorción. Por tanto, en los análisis cuantitativos es importante comparar los espectros de analitos con los de compuestos conocidos medidos en el mismo disolvente.

En la Tabla 26.3 se enumeran los disolventes de uso común para los estudios en las regiones ultravioleta y visible, así como sus límites inferiores aproximados de longitud de onda. Esos límites dependen mucho de la pureza del disolvente. Por ejemplo, los disolventes como el etanol e hidrocarburos suelen estar contaminados con benceno, que absorbe por debajo de 280 nm[4].

Efecto del ancho de corte de banda

El efecto de la variación en el ancho de corte, y por tanto la anchura de banda efectiva, se ilustra en los espectros de la Figura 26.5. Está claro que la altura y separación de picos se distorsionan para anchos de de banda mayores. Por esto, los espectros para aplicaciones cualitativas se deben medir con una anchura de corte mínima.

◀ Utilice un ancho de corte pequeño en estudios cualitativos para preservar al máximo los detalles en los espectros.

Efecto de la radiación dispersa en los extremos de longitudes de onda de un espectrofotómetro

Ya se demostró que la radiación dispersa origina desviaciones instrumentales de la ley de Beer (p. 734). Otro efecto, no deseable, de este tipo de radiación es que en ocasiones origina la aparición de falsos picos cuando se utiliza un espectrofotómetro en sus rangos extremos de longitud de onda. En la Figura 26.6 se mues-

[3] H. H. Perkampus, *UV-VIS Atlas of Organic Compounds*, 2.ª ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1992. Además, varias organizaciones han publicado catálogos de espectros que son hoy día útiles, como los del American Petroleum Institute, Ultraviolet Spectral Data, *A.P.I. Research Project 44*. Pittsburg: Carnegie Institute of Technology; *Sadtler Handbook of Ultraviolet Spectra*. Filadelfia: Sadtler Research Laboratories; American Society for Testing Materials, Committee E-13, Filadelfia.

[4] En Estados Unidos, la mayoría de los proveedores importantes de reactivos químicos ofrecen disolventes de grado espectroquímico, espectral, los cuales se tratan para eliminar impurezas absorbentes. Así satisfacen y superan los requisitos establecidos en *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, 9.ª ed. Washington, D.C.: American Chemical Society, 2000.

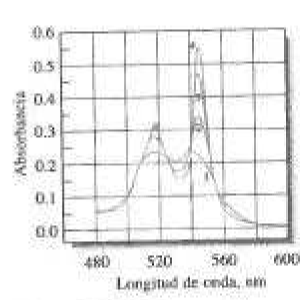


Figura 26.5. Espectros del citocromo c reducido obtenidos con cuatro anchos de banda espectral: (1) 20 nm, (2) 10 nm, (3) 5 nm y (4) 1 nm. El ruido de los máximos se vuelve muy intenso con anchos de banda < 1 nm. (Por cortesía de Varian, Inc., Palo Alto, CA.)

TABLA 26.3

Disolventes para las regiones ultravioleta y visible

Disolvente	Límite inferior de longitud de onda, nm	Disolvente	Límite inferior de longitud de onda, nm
Agua	180	Tetracloruro de carbono	260
Etanol	220	Éter de dietilo	210
Hexano	200	Acetona	330
Ciclohexano	200	Dioxano	320
		Cellosolve	320

tra un ejemplo de tal comportamiento. La curva *B* es el espectro verdadero para una disolución de cerio(IV) registrada con un espectrofotómetro de calidad para investigación que responde hasta 200 nm. La curva *A* se obtuvo para la misma disolución con un instrumento económico que utiliza una fuente de tungsteno y está diseñado para trabajar sólo en la región visible. El falso pico registrado cerca de 360 nm es atribuible a radiación dispersa, que no se absorbe porque consta de longitudes de onda mayores de 400 nm. La mayor parte de las veces, esa radiación parásita tiene un efecto insignificante, ya que su potencia es apenas una diminuta fracción de la potencia del haz que sale del monocromador. Sin embargo, a longitudes de onda menores de 380 nm la radiación del monocromador se atenúa mucho como resultado de la absorción por los componentes ópticos de vidrio y cubetas. Además, la salida de la fuente y la sensibilidad de la fotocelda se reducen considerablemente para valores inferiores a 380 nm. Estos factores se combinan para hacer que una fracción considerable de la absorbancia medida se deba a la radiación dispersa de longitudes de onda a las cuales el cerio(IV) es transparente. El resultado es un falso pico.

En ocasiones, este efecto también se observa con instrumentos de luz ultravioleta y visible cuando se intenta medir absorbancias a longitudes de onda menores de 190 nm.

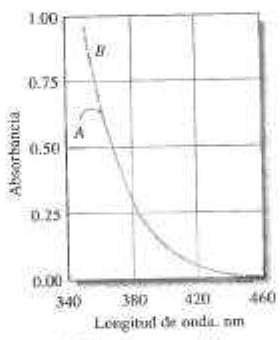


Figura 26.6. Espectros del cerio(IV) obtenidos con un espectrofotómetro que tiene óptica de vidrio (*A*) y de cuarzo (*B*). Aparece un falso pico en *A* cuando la radiación parásita se transmite a longitudes de onda largas.

26A.3. Aplicaciones cuantitativas

La espectroscopia de absorción basada en la radiación ultravioleta y visible es una de las herramientas más útiles de las que dispone el químico para análisis cuantitativos. Las características importantes de los métodos espectrofotométricos y fotométricos son:

1. *Aplicabilidad.* Gran cantidad de especies inorgánicas, orgánicas y bioquímicas absorben radiación ultravioleta-visible y, por consiguiente, se prestan así para la determinación cuantitativa directa. Muchas especies no absorbentes también se pueden determinar después de su conversión química en derivados absorbentes. Se calcula que más del 90% de los análisis en laboratorios clínicos se basan en la espectroscopia de absorción ultravioleta-visible.
2. *Alta sensibilidad.* Los límites de detección habituales para la espectroscopia de absorción varían en el intervalo entre 10^{-4} y 10^{-5} M. Con ciertas modificaciones del procedimiento, este intervalo se puede ampliar a 10^{-6} o inclusive 10^{-7} M.
3. *Selectividad moderada a alta.* Con frecuencia, se puede identificar una longitud de onda en la que sólo absorbe el analito, lo que hace innecesarias las separaciones preliminares. Así, cuando hay bandas de absorción sobrepuestas, las correcciones basadas en medidas adicionales a otras longitudes de onda eliminan en ocasiones la necesidad de un paso de separación previa.

4. *Buena exactitud.* Los errores relativos de concentración, encontrados en un procedimiento espectrofotométrico o fotométrico utilizando radiación ultravioleta-visible, se ubican entre el 1 y el 5%. Si se toman precauciones especiales, esta clase de errores se puede reducir a unas décimas de porcentaje.
5. *Facilidad y comodidad.* Las medidas espectrofotométricas y fotométricas se llevan a cabo de manera fácil y rápida con los instrumentos modernos. Además, los métodos se prestan mucho a la automatización.

Alcance

Las aplicaciones de los análisis de absorción no sólo son numerosas, sino que también abarcan todas las áreas en las que se busca información cuantitativa. Se puede tener una idea del alcance de la espectrofotometría al consultar artículos publicados en *Analytical Chemistry*[5] y monografías sobre el tema[6].

Aplicación a especies absorbentes En la Tabla 26.1 se muestran muchos cromóforos orgánicos. Así, se llevan a cabo las determinaciones espectrofotométricas de compuestos orgánicos que contienen uno o más de estos grupos. En publicaciones se pueden encontrar muchas aplicaciones.

Algunas especies inorgánicas también absorben. Ya se indicó que muchos iones de metales de transición adquieren color en disolución, de modo que es posible determinarlos mediante medidas espectrofotométricas. Además, otras especies, como los iones nitrito, nitrato y cromato, los óxidos de nitrógeno, los halógenos elementales y el ozono, muestran picos de absorción característicos.

Aplicaciones a especies no absorbentes Muchos analitos no absorbentes se determinan mediante fotometría al hacer que reaccionen con agentes cromóforos para obtener productos que absorben en las regiones ultravioleta y visible. El éxito en la aplicación de estos reactivos formadores de color requiere que su reacción con el analito sea forzada casi hasta la culminación.

Entre los reactivos inorgánicos comunes se encuentran: el ion tiocianato para el hierro, cobalto y molibdeno; el anión del peróxido de hidrógeno para el titanio, vanadio y cromo, y el ion yoduro para el bismuto, paladio y telurio. De mayor importancia son los reactivos quelantes orgánicos, que forman complejos coloreados estables con los cationes. Ejemplos comunes son el dietilditiocarbamato para la determinación del cobre, difeniltiocarbazona para el plomo, 1,10-fenantrolina para el hierro y dimetilglioxima para el níquel; en la Figura 26.7 se muestra la reacción de formación de color de los dos primeros. La estructura del complejo de 1,10-fenantrolina con el hierro(II) se muestra en la pág. 562, y la del níquel con la dimetilglioxima para formar un precipitado rojo se describe en la pág. 334. Para la aplicación de esta última reacción a la determinación fotométrica del níquel, se extrae la solución acuosa del catión con una solución del agente quelante en un líquido orgánico inmiscible. La absorbancia de la capa orgánica resultante, de color rojo brillante, se utiliza como medida de la concentración del metal (véase la lámina a color 7).

Existen otros reactivos que reaccionan con grupos funcionales orgánicos para producir colores útiles en análisis cuantitativos. Por ejemplo, el color rojo de los

---

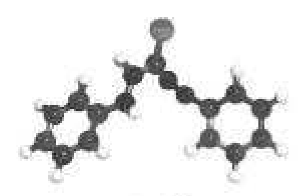
[5] L.G. Hargis, J. A. Howell y R. E. Sutton, *Anal. Chem.* (Revista), **1996**, *68*, 169R; J. A. Howell y R. E. Sutton, *Anal. Chem.* (Revista), **1998**, *70*, 107R.

[6] H. Onishi, *Photometric Determination of Traces of Metals*, 4.ª ed. Parte IIA, Parte IIB. Nueva york: Wiley, 1986, 1989; *Colorimetric Determination of Nonmetals*, 2.ª ed., D. F. Boltz (ed.). Nueva York: Interscience, 1978; E. B. Sandell y H. Onishi, *Photometric Determination of Traces of Metals*, 4.ª ed. Nueva York: Wiley, 1978. F. D. Snell, *Photometric and Fluorometric Methods of Analysis*. Nueva York: Wiley, 1978.

(a)

(b)

Figura 26.7. Reactivos quelantes comunes en absorción. (a) Dietilditiocarbamato. (b) Difeniltiocarbazona.



Modelo molecular de la difeniltiocarbazona.

complejos 1:1 que se forman entre los alcoholes alifáticos de bajo peso molecular y el cerio(IV) se puede utilizar en la estimación cuantitativa de dichos alcoholes.

Detalles de procedimiento

Un primer paso en cualquier análisis fotométrico o espectrofotométrico es el desarrollo de condiciones que permitan una relación reproducible (preferiblemente lineal) entre la absorbancia y la concentración del analito.

Selección de la longitud de onda Para obtener máxima sensibilidad, las medidas de absorbancia espectrofotométrica se realizan a una longitud de onda que corresponda a un máximo de absorción, ya que el cambio en la absorbancia por unidad de concentración es mayor en este punto. Además, la curva de absorción suele ser horizontal en un máximo, lo que origina un buen cumplimiento de la ley de Beer (Figura 24.17) y una menor incertidumbre en el ajuste de la longitud de onda del instrumento.

► Las variables como temperatura, concentración de electrolito y la presencia de interferencias afectan a los espectros de absorción.

Variables que influyen en la absorbancia Las variables comunes que afectan al espectro de absorción de una sustancia son la naturaleza del disolvente, el pH de la disolución, la temperatura, las concentraciones altas del electrolito y la presencia de sustancias interferentes. Es necesario conocer los efectos de estas variables y elegir las condiciones para el análisis, de modo que la absorbancia no se vea afectada de modo sensible por variaciones pequeñas e incontroladas en su magnitud.

Determinación de la relación entre la absorbancia y la concentración Los estándares o patrones de calibración para un análisis fotométrico o espectrofotométrico se deben aproximar tanto como sea posible a la composición final de las muestras reales y deben abarcar un intervalo razonable de concentraciones del analito. Pocas veces es posible suponer el cumplimiento de la ley de Beer y utilizar un único patrón para determinar la absortividad molar. Casi nunca es buena la idea de basar los resultados de un análisis únicamente en un valor obtenido de alguna publicación para la absortividad molar.

Método de las adiciones estándar En teoría, los patrones de calibración deben aproximarse a la composición de las muestras que se analizan, no sólo con respecto a la concentración del analito, sino también en relación con las concentraciones de las otras especies en la matriz de la muestra, a fin de minimizar los efec-

tos de los diversos componentes de la muestra en la absorbancia medida. Por ejemplo, la absorbancia de muchos complejos coloreados de iones metálicos disminuye en cierto grado en presencia de iones sulfato y fosfato como consecuencia de la tendencia de estos aniones a formar complejos incoloros con iones metálicos. Así pues, la reacción de formación de color es menos completa, y el resultado son menores absorbancias. El efecto de matriz del sulfato y el fosfato se contrarresta al introducir en los estándares cantidades de las dos especies que se aproximen a las presentes en las muestras. Desafortunadamente, cuando se analizan muestras de complejos, como suelos, minerales y cenizas vegetales, suele ser imposible o muy difícil preparar estándares que se asemejen a las muestras. En este caso, el método de las adiciones estándar es útil para contrarrestar los efectos de matriz.

El método de las adiciones estándar puede realizarse de varias maneras, como se estudió en la Sección 8C.3; el método de un solo punto se describió en el Ejemplo 8.8[7]. El método de las adiciones múltiples se elige en muchos casos para análisis fotométricos o espectrofotométricos. En esta técnica se añaden varios incrementos de una solución estándar a alícuotas de la muestra del mismo tamaño. Después, cada solución se diluye hasta un volumen fijo antes de medir su absorbancia. Cuando la cantidad de muestra es limitada, las adiciones de estándar se pueden llevar a cabo mediante la adición sucesiva de incrementos del estándar a una alícuota medida única de la solución desconocida. Las medidas se realizan en la solución original y después de cada adición del estándar del analito. Este procedimiento suele ser más conveniente para voltametría.

Suponga que varias alícuotas idénticas V_x de la solución desconocida con concentración c_x se transfieren a matraces volumétricos con volumen V_t. A cada uno de esos matraces se le añade un volumen variable V_s mL de una solución patrón del analito, con concentración conocida c_s. Después, se añaden los reactivos que originan el color y se diluye cada solución. Si el sistema químico sigue la ley de Beer, la absorbancia de las soluciones se describe mediante la ecuación

$$A_s = \frac{\varepsilon b V_s c_s}{V_t} + \frac{\varepsilon b V_x c_x}{V_t} \qquad [26.1]$$

$$= kV_s c_s + kV_x c_x$$

donde k es una constante igual a $\varepsilon b/V_t$. Una gráfica de A_s en función de V_s debe originar una recta de la forma

$$A_s = mV_s + b$$

donde la pendiente m y la ordenada en el origen b vienen dadas por

$$m = kc_s$$

y

$$b = kV_x c_x$$

El análisis de mínimos cuadrados (Sección 8C.2) de los datos se puede utilizar para determinar m y b; después, es posible calcular c_x a partir del cociente de esas dos cantidades y los valores conocidos de V_s y V_x. Así,

$$\frac{m}{b} = \frac{kc_s}{kV_x c_x}$$

[7] Véase M. Bader, *J. Chem. Educ.*, **1980**, *57*, 703.

tras agrupar términos,

$$c_x = \frac{bc_s}{mV_x} \tag{26.2}$$

Se obtiene un valor aproximado para la desviación estándar en c_x suponiendo que las incertidumbres en $c_s V_s$ y V_t son insignificantes con respecto a las de m y b. Entonces, se considera que la varianza relativa del resultado $(s_c/c_x)^2$ es la suma de las varianzas relativas de m y b. En otras palabras,

$$\left(\frac{s_c}{c_x}\right)^2 = \left(\frac{s_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2$$

donde s_m y s_b son las desviaciones estándar de la pendiente y la ordenada en el origen, respectivamente. Al obtener la raíz cuadrada de esta ecuación, se encuentra la desviación estándar de la concentración medida s_c.

$$s_c = c_x\sqrt{\left(\frac{s_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2} \tag{26.3}$$

EJEMPLO 26.1

Se transfieren con pipeta alícuotas de 10 mL de muestras de agua natural a matraces volumétricos de 50.00 mL. A cada matraz se le agregan 0.00, 5.00, 10.00, 15.00 y 20.00 mL de una solución estándar que contiene 11.1 ppm de Fe^{3+} y a continuación un exceso de ion tiocianato para obtener el complejo rojo $Fe(SCN)^{2+}$. Después de la dilución hasta el volumen del matraz, se observó que las absorbancias de las cinco disoluciones, medidas con un fotómetro equipado con filtro de verde, fueron 0.240, 0.437, 0.621, 0.809 y 1.009, respectivamente (celdas de 0.982 cm). (a) ¿Cuál era la concentración de Fe^{3+} en la muestra de agua? (b) Calcule la desviación estándar de la pendiente, de la ordenada en el origen y de la concentración de Fe.

(a) En este problema, c_S = 11.1 ppm, V_x = 10.00 mL y V_t = 50.00 mL. La representación gráfica de los datos, mostrada en la Figura 26.8, demuestra que se cumple la ley de Beer. A fin de obtener la ecuación para la recta de la Figura 26.8, se utiliza el procedimiento ilustrado en el Ejemplo 8.4. El resultado es m = 0.03820 y b = 0.2412, así que

$$A_s = 0.03820V_s + 0.2412$$

al sustituir en la Ecuación 26.2 se obtiene

$$c_x = \frac{(0.2412)(11.1 \text{ ppm Fe}^{3+})}{(0.03820 \text{ mL}^{-1})(10.00 \text{ mL})} = 7.01 \text{ ppm Fe}^{3+}$$

(b) Las Ecuaciones 8.16 y 8.17 proporcionan la desviación estándar de la pendiente y la ordenada en el origen. En otras palabras: $s_m = 3.07 \times 10^{-4}$ y $s_b = 3.76 \times 10^{-3}$. Al sustituir en la Ecuación 26.3, se obtiene

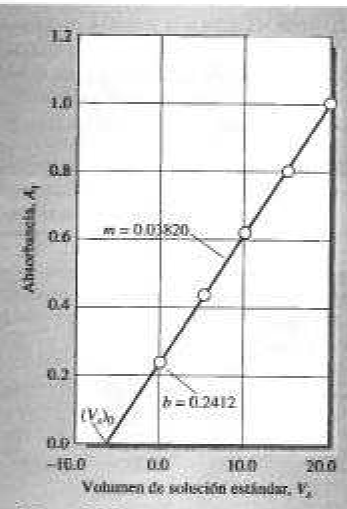


Figura 26.8. Datos para el método de adiciones estándar para determinar el Fe^{3+} como complejo $Fe(SCN)^{2+}$.

$$s_c = 7.01 \text{ ppm } Fe^{3+}\sqrt{\left(\frac{3.07 \times 10^{-4}}{0.03820}\right)^2 + \left(\frac{3.76 \times 10^{-3}}{0.2412}\right)^2}$$
$$= 0.12 \text{ ppm } Fe^{3+}$$

Para economizar en tiempo o muestra, es posible realizar un análisis de adiciones estándar con sólo dos incrementos de muestra. En tal caso, se haría una sola adición de V_s mL del estándar a una de las dos muestras; así se puede expresar

$$A_1 = \frac{\varepsilon b V_x c_x}{V_t}$$

$$A_2 = \frac{\varepsilon b V_x c_x}{V_t} + \frac{\varepsilon b V_s c_s}{V_t}$$

donde A_1 y A_2 son las absorbancias de la muestra diluida y la muestra diluida más estándar, respectivamente. Si en la primera ecuación se despeja εb, se sustituye el resultado en la segunda y se despeja c_x, se obtiene

$$c_x = \frac{A_1 c_s V_s}{A_2 V_x - A_1 V_x} \qquad (26.4)$$

Los métodos de adiciones de estándar de un solo punto son más arriesgados que los de puntos múltiples. No hay forma de verificar la linealidad con los métodos de un solo punto, y los resultados dependen mucho de la fiabilidad de una medida.

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se estudia el método de las adiciones de estándar múltiples para determinar la concentración de la disolución. El análisis de mínimos cuadrados de los datos conduce a la determinación de la concentración del analito y de la incertidumbre de la concentración medida.

EJEMPLO 26.2

El método de adiciones estándar de un solo punto se emplea en la determinación de fosfato con la técnica de azul de molibdeno. Se trata una muestra de orina de 2.00 mL con reactivo azul de molibdeno para producir una especie que absorbe a 820 nm, después de lo cual se diluye la muestra a 100 mL. Una alícuota de 25.00 mL de esta solución dio una absorbancia de 0.428 (solución 1). La adición de 1.00 mL de una solución que contiene 0.0500 mg de fosfato a una segunda alícuota de 25.00 mL dio una absorbancia de 0.517 (solución 2). Utilice estos datos para calcular la concentración de fosfato en mg por mL del espécimen.

Aquí, se sustituye en la Ecuación 26.4 y se obtiene

$$c_x = \frac{A_1 c_s V_s}{A_2 V_t - A_1 V_x} = \frac{(0.428)(0.0500 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{mL})(1.00 \text{ mL})}{(0.517)(25.00 \text{ mL}) - (0.428)(25.00 \text{ mL})}$$

$$= 0.00780 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{mL}$$

Ésta es la concentración de la muestra diluida. A fin de obtener la de la muestra de orina original, es necesario multiplicar por 100.00/2.00. Así,

$$\text{concentración de fosfato} = 0.00780 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \times \frac{100.00 \text{ mL}}{2.00 \text{ mL}}$$

$$= 0.390 \text{ mg/mL}$$

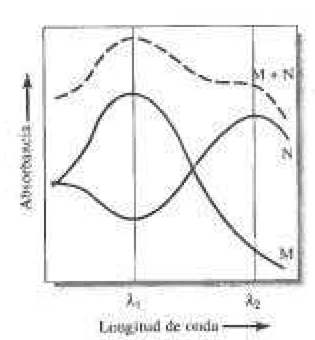


Figura 26.9. Espectro de absorción de una mezcla de dos componentes (M + N) con espectros de cada uno de los componentes.

Análisis de mezclas La absorbancia total de una solución a una determinada longitud de onda es igual a la suma de las absorbancias de sus componentes (Ecuación 24.14). Esta relación posibilita en principio determinar la concentración de cada uno de los componentes de una mezcla incluso si sus espectros se solapan. Por ejemplo, la Figura 26.9 muestra el espectro de una solución que contiene una mezcla de las especies M y N, así como los espectros de absorción de cada componente separado. Se observa que no existe una longitud de onda a la que la absorbancia se deba sólo a uno de estos componentes. A fin de analizar la mezcla, primero se determina la absortividad molar de M y N a las longitudes de onda λ_1 y λ_2, con concentraciones suficientes de las dos soluciones estándar para tener la certeza de que se cumple la ley de Beer en un intervalo de absorbancia que incluye la de la muestra. Note que las longitudes de onda seleccionadas son aquellas a las que las absortividades molares de los dos componentes se diferencian significativamente. Así, a λ_1, la absortividad molar del componente M es mucho mayor que la del componente N. Lo opuesto es válido en el caso de λ_2. A fin de completar el análisis, se determina la absorbancia de la mezcla a las dos mismas longitudes de onda. A par-

tir de las absortividades molares conocidas y la longitud de trayecto, se cumplen las ecuaciones siguientes:

$$A_1 = \varepsilon_{M_1} b c_M + \varepsilon_{N_1} b c_N \tag{26.5}$$

$$A_2 = \varepsilon_{M_2} b c_M + \varepsilon_{N_2} b c_N \tag{26.6}$$

donde los subíndices 1 y 2 indican las medidas a las longitudes de onda λ_1 y λ_2, respectivamente. Con los valores conocidos de ε y b, las Ecuaciones 26.5 y 26.6 forman un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas (c_M y c_N), que se pueden resolver fácilmente como se ilustra en el Ejemplo 26.3.

EJEMPLO 26.3

El paladio(II) y el oro(III) se determinan de forma simultánea al reaccionar con metiomeprazina ($C_{19}H_{24}N_2S_2$). El máximo de absorción del complejo de paladio se da a 480 nm, mientras que el del complejo de oro se presenta a 635 nm. Los datos de absortividad molar a esas longitudes de onda son los siguientes:

	Absortividad molar (ε)	
	480 nm	635 nm
Complejo de Pd	3.55×10^3	5.64×10^2
Complejo de Au	2.96×10^3	1.45×10^4

Se trata una muestra de 25.0 mL con un exceso de metiomeprazina y se diluye a 50.0 mL. Calcule las concentraciones molares del paladio(II) c_{Pd} y del oro(III) c_{Au}, en la muestra, si la absorbancia de la solución diluida es de 0.533 a 480 nm y de 0.590 a 635 nm cuando se mide en una celda de 1.00 cm.

A 480 nm, con la Ecuación 26.5 se tiene que

$$A_{480} = \varepsilon_{Pd(480)} b c_{Pd} + \varepsilon_{Au(480)} b c_{Au}$$

$$0.533 = (3.55 \times 10^3\ M^{-1}\ \cancel{cm^{-1}})(1.00\ \cancel{cm})c_{Pd} + (2.96 \times 10^3\ M^{-1}\ \cancel{cm^{-1}})(1.00\ \cancel{cm})c_{Au}$$

o bien,

$$c_{Pd} = \frac{0.533 - 2.96 \times 10^3\ M^{-1}\ c_{Au}}{3.55 \times 10^3\ M^{-1}}$$

A 635 nm, con la Ecuación 26.6 se tiene que

$$A_{635} = \varepsilon_{Pd(635)} b c_{Pd} + \varepsilon_{Au(635)} b c_{Au}$$

$$0.590 = (5.64 \times 10^2\ M^{-1}\ \cancel{cm^{-1}})(1.00\ \cancel{cm})c_{Pd} + (1.45 \times 10^4\ M^{-1}\ \cancel{cm^{-1}})(1.00\ \cancel{cm})c_{Au}$$

Al sustituir c_{Pd} en esta expresión se obtiene

$$0.590 = \frac{(5.64 \times 10^2\ M^{-1})(0.533 - 2.96 \times 10^3\ M^{-1} c_{Au})}{3.55 \times 10^3\ M^{-1}} + (1.45 \times 10^4\ M^{-1})c_{Au}$$

$$= 0.0847 - (4.70 \times 10^2\ M^{-1})c_{Au} + (1.45 \times 10^4\ M^{-1})c_{Au}$$

(continúa)

$$c_{Au} = \frac{(0.590 - 0.0847)}{(1.45 \times 10^4\ M^{-1} - 4.70 \times 10^2\ M^{-1})} = 3.60 \times 10^{-5}\ M$$

Puesto que el análisis incluye una dilución doble, las concentraciones de Pd(II) y Au(III) en la muestra original son 7.20×10^{-5} y 2.40×10^{-4} M, respectivamente.

Las mezclas que contienen más de dos especies absorbentes se pueden analizar, al menos en principio, si se realiza una medida adicional de absorbancia por cada componente añadido. Sin embargo, las incertidumbres de los datos resultantes son cada vez mayores conforme aumenta el número de medidas. Algunos espectrofotómetros informatizados minimizan estas incertidumbres mediante la sobredeterminación del sistema; es decir, estos instrumentos emplean muchos más puntos de datos que incógnitas e igualan de manera efectiva el espectro completo de la incógnita con la mayor exactitud posible, mediante el cálculo de espectros sintéticos para diversas concentraciones de los componentes. Posteriormente, se suman los espectros calculados y la suma se compara con el espectro de la disolución del analito, hasta que se encuentre una correspondencia muy estrecha. Los espectros de las disoluciones patrón de cada componente de la mezcla se adquieren y almacenan en la memoria del computador antes de las medidas de la mezcla de analitos.

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se utilizan métodos de hojas de cálculo para determinar las concentraciones de mezclas de analitos. Las soluciones para conjuntos de ecuaciones simultáneas se evalúan con técnicas iterativas, el método de determinantes y manipulaciones matriciales.

Efecto de las incertidumbres instrumentales[8]

En el contexto de este análisis, **ruido** se refiere a las variaciones aleatorias a la salida del instrumento debidas no sólo a fluctuaciones eléctricas sino también a otro tipo de variables, como la forma en la que el operador utiliza el instrumento, la posición de la celda en el haz luminoso, la temperatura de la solución y la salida de la fuente.

Es común que el error indeterminado, o ruido, relacionado con el instrumento limite la exactitud y precisión de los análisis espectrofotométricos. Como se mencionó en el Capítulo 25, una medida de absorbancia espectrofotométrica requiere tres pasos: un ajuste al 0% T, un ajuste al 100% T y una medida en % T. Los errores aleatorios relacionados con cada uno de estos pasos se combinan en un error aleatorio neto del valor final obtenido para T. La relación entre el ruido encontrado en la medida de T y la *incertidumbre de la concentración* resultante se puede deducir al describir la ley de Beer en la forma

$$c = -\frac{1}{\varepsilon b}\log T = \frac{-0.434}{\varepsilon b}\ln T$$

Al aplicar la derivada parcial a esta ecuación mientras se mantiene constante εb, se obtiene

$$\partial c = \frac{-0.434}{\varepsilon b T}\,\partial T$$

[8] Véase más información en J. D. Ingle Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Capítulo 5. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1988.

donde ∂c se puede interpretar como la incertidumbre de c que resulta del ruido (incertidumbre) en T. Al dividir esta ecuación entre la precedente, se obtiene

$$\frac{\partial c}{c} = \frac{0.434}{\log T}\left(\frac{\partial T}{T}\right) \tag{26.7}$$

donde ∂T es el error aleatorio relativo en T atribuible al ruido en los tres pasos de medida, y es el error aleatorio relativo resultante de la concentración.

La mejor medida y la más útil del error aleatorio ∂T es la desviación estándar σ_T, que se mide fácilmente para un determinado instrumento al efectuar 20 o más medidas de transmitancia de una solución absorbente. Sustituyendo σ_T y σ_c para las cantidades diferenciales correspondientes en la Ecuación 26.5, se obtiene

$$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log T}\left(\frac{\sigma_T}{T}\right) \tag{26.8}$$

donde σ_T/T y σ_c/c son las desviaciones estándar relativas.

La Ecuación 26.6 demuestra que la incertidumbre en una medida fotométrica de la concentración varía de manera compleja con la magnitud de la transmitancia. Sin embargo, la situación es incluso más compleja de lo que se puede apreciar en la ecuación, ya que en muchas circunstancias la incertidumbre σ_T también depende de T. En un estudio teórico y experimental detallado, Rothman, Crouch e Ingle[9] describen varias fuentes de errores aleatorios instrumentales y muestran el efecto neto de esos errores en la precisión de las mediciones de concentración. Los errores corresponden a tres categorías: aquellos para los que la magnitud de σ_T es (1) independiente de T, (2) proporcional a $\sqrt{T^2 + T}$ y (3) proporcional a T. En la Tabla 26.4 se resume la información sobre estas fuentes de incertidumbre. Cuando se sustituyen las tres relaciones de σ_T de la primera columna en la Ecuación 26.8, se obtienen tres ecuaciones para la desviación estándar relativa de la concentración σ_c/c. Estas ecuaciones descritas aparecen en la tercera columna de la misma tabla.

◄ Las incertidumbres en medidas espectrofotométricas de la concentración tienen una dependencia compleja respecto de la magnitud de la transmitancia (absorbancia). Las incertidumbres pueden ser independientes de T, proporcionales a $\sqrt{T^2 + T}$ o proporcionales a T.

TABLA 26.4
Categorías de errores instrumentales indeterminados en medidas de transmitancia

Categoría	Fuentes	Efecto de T en la desviación estándar relativa de la concentración	
$\sigma_T = k_1$	Resolución de lectura; ruido térmico del detector; ruido de la corriente oscura y el amplificador	$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log T} \times \frac{k_1}{T}$	(26.9)
$\sigma_T = k_2\sqrt{T^2 + T}$	Ruido de disparo del detector de fotones	$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log T} \times k_2\sqrt{1 + \frac{1}{T}}$	(26.10)
$\sigma_T = k_3 T$	Incertidumbre por la posición de la celda; fluctuación en la intensidad de la fuente	$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log T} \times k_3$	(26.11)

Nota: σ_T es la desviación estándar de las medidas de transmitancia; σ_c/c es la desviación estándar relativa de las medidas de concentración; T es la transmitancia, y k_1, k_2 y k_3 son constantes para un determinado instrumento.

[9] L. D. Rothman, S. R. Crouch y J. D. Ingle Jr., *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, 1226.

Errores en la concentración cuando $\sigma_T = k_1$ Para muchos fotómetros y espectrofotómetros, la desviación estándar en la medida de T es constante e independiente de la magnitud de T. Es frecuente observar este tipo de error aleatorio en instrumentos de lectura directa con medidores analógicos, que poseen una resolución un tanto limitada. El tamaño de una escala representativa es tal que una lectura no se puede reproducir más de unas cuantas décimas de un porcentaje de la lectura de escala completa, y la magnitud de esta incertidumbre es la misma de un extremo de la escala al otro. En el caso de instrumentos económicos, se determinan desviaciones estándar de transmitancia de casi 0.003 ($\sigma_T = \pm 0.003$).

EJEMPLO 26.4

En un análisis espectrofotométrico se utilizó un instrumento manual que muestra una desviación estándar absoluta de transmitancia de ±0.003, en todo su intervalo de transmitancia. Calcule la desviación estándar relativa de la concentración que resulta de esta incertidumbre cuando la solución del analito tiene una absorbancia de (a) 1.000 y (b) 2.000.

(a) Para convertir la absorbancia en transmitancia, se escribe

$$\log T = -A = -1.000$$

$$T = \text{antilog}\,(-1.000) = 0.100$$

Para este instrumento, $\sigma_T = k_1 = \pm 0.003$ (véase la primera entrada de la Tabla 26.4). Con la sustitución de este valor y $T = 0.100$ en la Ecuación 26.8, se tiene

$$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log 0.100}\left(\frac{\pm 0.003}{0.100}\right) = \pm 0.013 = \pm 1.3\%$$

(b) Con $A = 2.000$, $T = \text{antilog}\,(-2.000) = 0.010$

$$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log 0.010}\left(\frac{\pm 0.003}{0.010}\right) = \pm 0.065 = \pm 6.5\%$$

Los datos trazados como curva A en la Figura 26.10 se obtuvieron de cálculos similares a los del Ejemplo 26.4. Note que la desviación estándar relativa de la concentración pasa por un mínimo con una absorbancia de casi 0.5 y aumenta con rapidez cuando la absorbancia es menor de de 0.1 o mayor de 1.5.

La Figura 26.11a es una gráfica de la desviación estándar relativa para concentraciones determinadas mediante experimentos en función de la absorbancia. Se obtuvo con un espectrofotómetro similar al que se muestra en la Figura 25.19. La sorprendente similitud entre esta curva y la curva A de la Figura 26.10 indica que el instrumento estudiado está afectado por un error indeterminado absoluto de transmitancia cercano a ±0.003 y que es independiente de la transmitancia. La fuente de esta incertidumbre probablemente es la resolución limitada de la escala de transmitancia.

Los espectrofotómetros de infrarrojo también exhiben un error indeterminado que es independiente de la transmitancia. La fuente de error en estos instrumentos

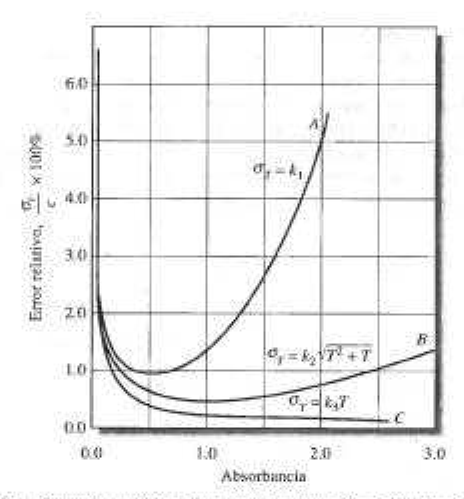


Figura 26.10. Curvas de error para diversas categorías de incertidumbres instrumentales.

radica en el detector térmico. Las fluctuaciones en la salida de este tipo de transductores son independientes de la salida misma; de hecho, se observan fluctuaciones incluso en ausencia de radiación. Una gráfica experimental de datos de un espectrofotómetro de infrarrojo tiene un aspecto similar al de la Figura 26.11a. Sin embargo, la curva se desplaza hacia arriba, como resultado de la gran desviación estándar asociada con las mediciones de infrarrojo.

Errores en la concentración cuando $\sigma_T = k_2\sqrt{T^2 + T}$ Esta clase de incertidumbre aleatoria es característica de los espectrofotómetros de calidad máxima. Tiene su origen en el llamado ruido de disparo que hace que la salida de los fototubos y fotomultiplicadores fluctúe al azar respecto a un valor medio. En la Ecuación 26.10

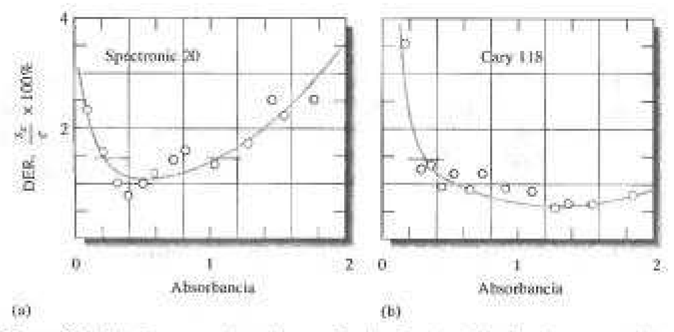


Figura 26.11. Curvas experimentales que relacionan las incertidumbres de concentración relativas con la absorbancia para dos espectrofotómetros. Los datos se obtuvieron con (a) un instrumento de bajo costo Spectronic 20 (Figura 25.19) y (b) un instrumento para investigación Cary 118. (Tomado de W. E. Harris y B. Kratochvil, *An Introduction to Chemical Analysis*, p. 384. Filadelfia: Saunders College Publishing, 1981. Con autorización.)

de la Tabla 26.4 se describe el efecto del ruido de disparo en la desviación estándar relativa de las medidas de concentración. Una gráfica de esta relación es la curva *B* de la Figura 26.10. Estos datos se calculan bajo el supuesto de que $k_2 = \pm 0.003$, valor que es representativo para espectrofotómetros de alta calidad.

En la Figura 26.11b se ilustra una gráfica análoga de datos experimentales obtenidos con un espectrofotómetro ultravioleta y visible de muy alta calidad. Note que, en contraste con el instrumento más económico, las absorbancias de 2.0 o mayores se pueden medir sin deterioro considerable en la incertidumbre de las concentraciones.

Errores en la concentración cuando $\sigma_T = k_3 T$ La sustitución de $\sigma_T = k_3 T$ en la Ecuación 26.8 revela que la desviación estándar relativa de la concentración con este tipo de incertidumbre es inversamente proporcional al logaritmo de la transmitancia (Ecuación 26.11 de la Tabla 26.4). La curva *C* de la Figura 26.10, que es una gráfica de la Ecuación 26.11, muestra que este tipo de incertidumbre es importante para absorbancias bajas (transmitancias altas), pero tiende a cero a absorbancias altas.

A absorbancias bajas, la precisión que se obtiene mediante instrumentos de alta calidad de doble haz se describe mediante la Ecuación 26.11. El origen de este comportamiento se debe a a la falta de reproducibilidad en la la colocación de las celdas con respecto al haz durante las medidas de réplicas. Esta dependencia respecto de la posición probablemente es consecuencia de pequeñas imperfecciones en las ventanas de las celdas, lo que hace que las pérdidas reflectivas y la transparencia difieran de un área de la ventana a otra.

Es posible evaluar la Ecuación 26.11 al comparar la precisión de las medidas de absorbancia efectuadas de la manera usual frente a medidas en las que las celdas permanecen en reposo todo el tiempo, introduciendo mediante una jeringa las soluciones de réplicas. Los experimentos de este tipo con un espectrofotómetro de alta calidad producen un valor de 0.013 para k_3[9]. La curva *C* de la Figura 26.10 se obtuvo al sustituir este valor numérico en la Ecuación 26.11. Los errores de posición de las celdas afectan a toda clase de medidas espectrofotométricas en las que las celdas se reubican entre medidas.

Las fluctuaciones de la intensidad de la fuente también producen desviaciones estándar descritas mediante la Ecuación 26.11. Este tipo de comportamiento ocurre en instrumentos económicos de un solo haz cuya fuente de energía es inestable y en equipos de infrarrojos.

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se exploran los errores en las medidas espectrofotométricas mediante la simulación de curvas de error como las mostradas en la Figura 26.11.

26A.4. Valoraciones fotométricas y espectrofotométricas

Simulación en el CD-ROM: Estudio de las valoraciones espectrofotométricas con especial énfasis en la elección de la longitud de onda.

Las mediciones fotométricas y espectrofotométricas son útiles para localizar los puntos de equivalencia en valoraciones químicas[10]. Esta aplicación requiere que uno o más de los reactivos o productos absorban algún tipo de radiación o bien que se agregue un indicador de absorción a la solución del analito.

[10] Véase más información en J. B. Headridge, *Photometric Titrations*. Nueva York: Pergamon Press, 1961.

Curvas de valoración

Una curva de valoración fotométrica es una gráfica de absorbancia (corregida con respecto al cambio de volumen) en función del volumen del valorante. Si se eligen las condiciones de manera apropiada, la curva consta de dos regiones rectas con distintas pendientes, una previa al punto de equivalencia de la valoración y la otra localizada mucho después de la región de dicho punto; el punto final se toma como la intersección de las dos porciones lineales extrapoladas de las dos rectas.

En la Figura 26.12 se muestran algunas curvas representativas de valoraciones fotométricas. La Figura 26.12a es la curva de valoración de una especie no absorbente con un valorante el cual sí absorbe y reacciona con el analito para formar un producto no absorbente. Un ejemplo para esta curva podría ser la valoración del ion tiosulfato con el ion triyoduro. La curva de valoración para la formación de un producto absorbente a partir de reactivos incoloros se muestra en la Figura 26.12b. Un ejemplo podría ser la valoración del ion yoduro con una solución estándar de ion yodato para formar triyoduro. Las gráficas restantes ilustran las curvas obtenidas con diversas combinaciones de analitos, valorantes y productos absorbentes.

Con el fin de obtener curvas de valoración con porciones lineales que puedan extrapolarse, el sistema o los sistemas absorbentes deben cumplir la ley de Beer. Además, se deben corregir las absorbancias con respecto a los cambios de volumen multiplicando la absorbancia observada por $(V + v)/V$, donde V es el volumen original de la solución y v es el volumen del valorante añadido.

Instrumentación

Generalmente las valoraciones fotométricas se realizan con un espectrofotómetro o fotómetro modificado de modo que el recipiente de valoración permanezca inmóvil en el trayecto del haz luminoso. Después de ajustar el instrumento a una longitud de onda adecuada y de insertar el filtro apropiado, el ajuste a 0% T se realiza de la manera usual. Posteriormente, se ajusta el instrumento a una lectura de absorbancia conveniente con la radiación que pasa por la solución del analito hacia el detector, variando la intensidad de la fuente o la sensibilidad del detector. Generalmente no es necesario medir la absorbancia verdadera, ya que los valores relativos son adecuados para la detección del punto final. Los datos de la valoración se recopilan sin cambiar los ajustes del instrumento. La potencia de la fuente de radiación y la respuesta del detector deben permanecer constantes durante toda la valoración fotométrica. Los recipientes cilíndricos son comunes en este tipo de valoraciones en las que es importante evitar el movimiento de la celda para que la longitud del trayecto permanezca constante.

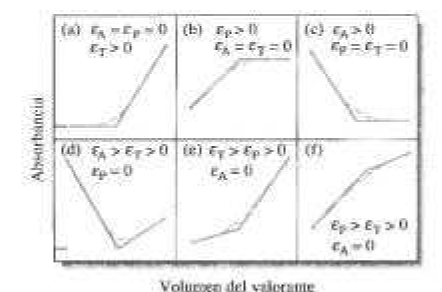


Figura 26.12. Curvas típicas de valoraciones fotométricas. Las absortividades molares del analito valorado, el producto y el valorante son ε_A, ε_P y ε_T, respectivamente.

Para las valoraciones fotométricas se han utilizado tanto espectrofotómetros como fotómetros con filtros. Para evitar las desviaciones con respecto a la ley de Beer, se utilizan espectrofotómetros debido a que sus anchos de banda son más finos, comparados con los de los fotómetros.

Aplicaciones de las valoraciones fotométricas

► Las valoraciones fotométricas suelen ser más exactas que las determinaciones fotométricas directas.

A menudo las valoraciones fotométricas producen resultados más exactos que las determinaciones fotométricas directas, ya que para determinar el punto final se emplean datos de varias medidas. Además, posiblemente la presencia de otras especies absorbentes no interfieren, pues es el cambio de absorbancia lo que se utiliza como medida.

Una ventaja de los puntos finales que se determinan con la extrapolación de los segmentos lineales de curvas de valoración fotométricas es que los datos experimentales se obtienen lejos de la región del punto de equivalencia, donde la absorbancia varía gradualmente. Por consiguiente, la constante de equilibrio para la reacción no tiene que ser tan grande como la necesaria en una curva de valoración sigmoidea, que depende de observaciones cercanas al punto de equivalencia (por ejemplo, puntos finales detectados con un potenciómetro o por medio de un indicador). Por la misma razón, se pueden valorar soluciones más diluidas con detección fotométrica.

El punto final fotométrico se aplica para muchos tipos de reacciones. Por ejemplo, la mayor parte de los agentes oxidantes estándar tienen espectros de absorción característicos y, por lo tanto, producen puntos finales detectables fotométricamente. Aunque los ácidos o bases estándar no absorben, la introducción de indicadores ácido-base permite llevar a cabo valoraciones de neutralización fotométricas. El punto final fotométrico también se ha empleado para valoraciones con EDTA y otros agentes de complejación. En la Figura 26.13 se ilustra la aplicación de esta técnica a la valoración sucesiva de bismuto(III) y cobre(II). A 745 nm, los cationes, el reactivo y el complejo de bismuto formado no absorben, aunque sí lo hace el complejo de cobre. Así, durante el primer segmento de la valoración, cuando se está formando el complejo bismuto-EDTA ($K_f = 6.3 \times 10^{22}$), la solución no absorbe hasta que se ha valorado casi todo el bismuto. Con la primera formación del complejo de cobre ($K_f = 6.3 \times 10^{18}$) se produce un incremento de absorbancia. El incremento continúa hasta que se alcanza el punto de equivalencia del cobre. Las adiciones posteriores de reactivo no producen cambio de la absorbancia. Resultan dos puntos finales bien definidos, según se ilustra en la Figura 26.13.

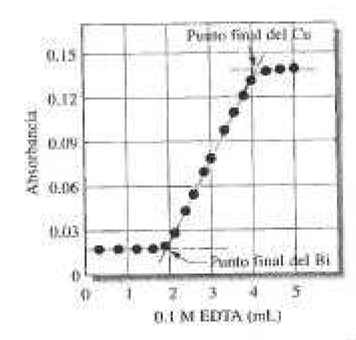


Figura 26.13. Curva de valoración fotométrica a 745 nm para 100 mL de una solución de Bi^{3+} y Cu^{2+} 2.0×10^{-3} M. (Reproducida con autorización de A. L. Underwood, *Anal. Chem.*, **1954**, 26, 1322. Copyright 1954 American Chemical Society.)

El punto final fotométrico también se ha adaptado en las valoraciones por precipitación. El producto sólido suspendido produce una disminución de la energía radiante de la fuente luminosa por dispersión desde las partículas del precipitado. El punto de equivalencia ocurre cuando se detiene la formación de precipitado, y la cantidad de luz que llega al detector se vuelve constante. Este tipo de detección del punto final se llama **turbimetría** debido a que la cantidad de luz que llega al detector es una medida de la **turbidez** de la solución.

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se muestran métodos de tratamiento de datos para las valoraciones espectrofotométricas. Los datos de las valoraciones se analizan con procedimientos de mínimos cuadrados y los parámetros resultantes se utilizan para calcular la concentración del analito.

26A.5. Estudios espectrofotométricos de iones complejos

La espectrofotometría es una herramienta valiosa para determinar la composición de iones complejos en solución y sus constantes de formación. La capacidad de esta técnica radica en el hecho de que se pueden llevar a cabo, sin alterar los equilibrios en consideración, las medidas de absorción cuantitativas. Aunque muchos estudios espectrofotométricos de complejos tienen que ver con sistemas en los que un reactivo o producto es el que absorbe, los sistemas no absorbentes también se investigan con éxito. Por ejemplo, la composición y la constante de formación para un complejo de hierro(II) y un ligando no absorbente se podrían determinar midiendo las disminuciones de absorbancia que se producen cuando se mezclan soluciones del complejo absorbente de hierro(II) y 1,10-fenantrolina con distintos volúmenes del ligando no absorbente. El éxito de esta técnica depende de los valores conocidos de la constante de formación ($K_f = 2 \times 10^{21}$) y la composición del complejo de hierro(II) y 1,10-fenantrolina (3:1).

◄ La composición de un complejo en solución se puede determinar, realmente, sin aislarlo como un compuesto puro.

Las tres técnicas más comunes utilizadas en estudios de iones complejos son (1) el método de variaciones continuas, (2) el método de la relación de moles y (3) el método de la relación de pendientes.

Método de variaciones continuas

En el método de variaciones continuas, se mezclan soluciones de catión y ligando en concentraciones analíticas idénticas, de manera que el volumen total y los moles totales de los reactivos en cada mezcla son constantes, pero la relación de moles de los reactivos varía de forma sistemática (por ejemplo, 9:1, 8:2, 7:3, etcétera). Así que la absorbancia de cada solución se mide a una longitud de onda apropiada y se corrige con respecto a la absorbancia que pudiera mostrar la mezcla si no hubiera reacción. La absorbancia corregida se representa frente a la fracción de volumen de un reactivo, es decir, $V_M/(V_M + V_L)$, donde V_M es el volumen de la solución del catión y V_L es el volumen de la solución del ligando. En la Figura 26.14 se muestra una gráfica representativa para el método de variaciones continuas. Se observa un máximo (o mínimo si el complejo absorbe menos que los reactivos) para una relación de volumen V_M/V_L que corresponde a la proporción de combinación del catión y ligando en el complejo. En la Figura 26.14, $V_M/(V_M + V_L)$ es 0.33, y $V_L/(V_M + V_L)$ es 0.66, de modo que V_M/V_L es 0.33/0.66, lo que hace pensar que el complejo tiene la fórmula ML_2.

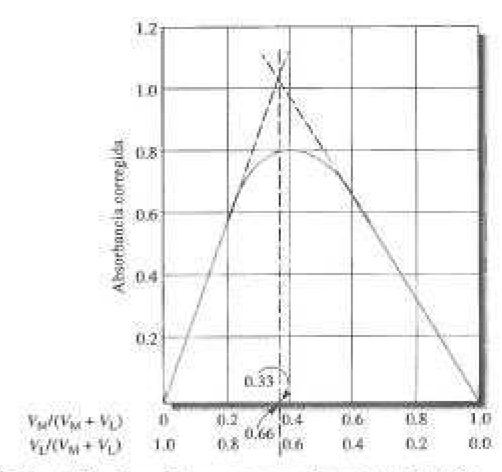


Figura 26.14. Gráfica de variaciones continuas del complejo ML_2 (1:2).

La curvatura de las líneas experimentales de la Figura 26.14 se debe a que la reacción de formación del complejo es incompleta. La constante de formación del complejo se evalúa midiendo las desviaciones con respecto a las rectas teóricas, lo que representa la curva que se produciría si se completara la reacción entre el ligando y el metal.

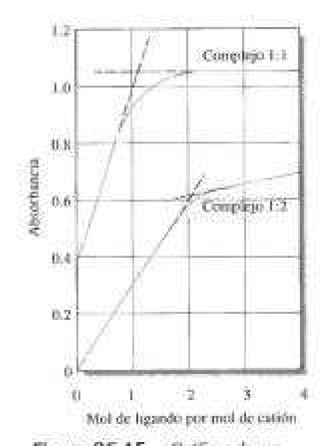


Figura 26.15. Gráficas de proporción de moles para complejos 1:1 y 1:2. El segundo de ellos es el más estable de los dos, según lo indica la cercanía de la curva experimental con las rectas extrapoladas. Mientras más cercana esté la curva a las rectas extrapoladas, mayor es la constante de formación del complejo; cuanto mayor sea la desviación con respecto a las rectas, menor es la constante de formación del complejo.

Método de proporción de moles

En el método de proporción de moles, se prepara una serie de soluciones en las que se mantiene constante la concentración analítica de un reactivo (por lo común, el catión), mientras que se varía la del otro. Se elabora una gráfica de la absorbancia frente a la proporción molar de los reactivos. Si la constante de formación es razonablemente favorable, se obtienen dos rectas de pendiente distinta, que se cortan en un valor de proporción de moles correspondiente a la proporción de combinación en el complejo. En la Figura 26.15 se muestran las gráficas características de proporción de moles. Observe que el ligando del complejo 1:2 absorbe a la longitud de onda elegida, de modo que la pendiente, más allá del punto de equivalencia, es mayor que cero. Se deduce que el catión no complejado que participa en el complejo 1:1 absorbe, ya que el punto inicial tiene absorbancia mayor que cero.

Las constantes de formación se pueden evaluar a partir de datos de la porción curva de las gráficas de proporción de moles, donde la reacción está menos avanzada.

EJEMPLO 26.5

Deduzca las ecuaciones para calcular las concentraciones de equilibrio de las especies que participan en la reacción de formación del complejo 1:2 que se ilustra en la Figura 26.15.

Es posible escribir dos expresiones de balance de masa basadas en los datos preparatorios. Así, para la reacción

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2$$

se puede escribir

$$c_M = [M] + [ML_2]$$
$$c_L = [L] + 2[ML_2]$$

donde c_M y c_L son las concentraciones molares de M y L antes de que ocurra la reacción. En el caso de celdas de 1 cm, la absorbancia de la solución es

$$A = \varepsilon_M[M] + \varepsilon_L[L] + \varepsilon_{ML_2}[ML_2]$$

Según la gráfica de proporción de moles, se observa que $\varepsilon_M = 0$. Es posible obtener valores de ε_{ML} y ε_{ML_2} a partir de las dos porciones rectas de la curva. Con una o más medidas de A en la región curva de la gráfica, se tienen datos suficientes para calcular las tres concentraciones de equilibrio y, por lo tanto, la constante de formación.

Es posible que una gráfica de proporción de moles revele la formación por pasos de dos o más complejos a medida que cambian las pendientes sucesivas, siempre que los complejos tengan absortividades molares distintas y las constantes de formación difieran suficientemente entre sí.

Método de proporción de pendientes

Esta técnica es útil en particular para complejos débiles, pero sólo es aplicable a sistemas en los que se forma un complejo. En este método se supone (1) que la reacción de formación del complejo se puede forzar para que se complete mediante un exceso cuantitativo de cualquiera de los reactivos; (2) que en estas circunstancias se cumple la ley de Beer, y (3) que sólo el complejo absorbe a la longitud de onda elegida para el experimento.

Considere la reacción en la que se forma el complejo M_xL_y cuando reaccionan x moles del catión M con y moles del ligando L:

$$xM + yL \rightleftharpoons M_xL_y$$

Las expresiones de balance de masa para este sistema son

$$c_M = [M] + x[M_xL_y]$$
$$c_L = [L] + y[M_xL_y]$$

donde c_M y c_L son las concentraciones analíticas molares de los dos reactivos. Ahora bien, suponga que a concentraciones analíticas de L muy altas el equilibrio se desplaza a la derecha y $[M] \ll x[M_xL_y]$. En estas circunstancias, la primera expresión de balance de masa se simplifica a

$$c_M = x[M_xL_y]$$

Si el sistema cumple la ley de Beer, se tiene

$$A_1 = \varepsilon b[M_xL_y] = \varepsilon bc_M/x$$

donde ε es la absortividad molar de M_xL_y y b es la longitud del trayecto. La gráfica de la absorbancia como función de c_M es lineal cuando hay suficiente L presen-

te para justificar la suposición de que $[M] \ll x[M_x L_y]$. La pendiente de esta gráfica es $\varepsilon b/x$.

Cuando c_M es muy grande, se supone que $[L] \ll y[M_x L_y]$ y la segunda ecuación de balance de masa se reduce a

$$c_L = y[M_xL_y]$$

y

$$A_2 = \varepsilon b[M_xL_y] = \varepsilon bc_L/y$$

De nuevo, si las suposiciones son válidas, la gráfica de A en función de c_L es lineal para concentraciones altas de M. La pendiente de esta recta es $\varepsilon b/y$.

La relación de las pendientes de las dos rectas permite determinar la proporción de combinación de M y L:

$$\frac{\varepsilon b/x}{\varepsilon b/y} = \frac{y}{x}$$

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se estudia el método de variaciones continuas por medio de las funciones de pendiente y ordenada en el origen, y se muestra la forma de representación gráfica.

26B MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS Y FOTOMÉTRICOS AUTOMATIZADOS

En 1957, apareció en el mercado el primer instrumento totalmente automatizado para análisis químicos (el Technicon Auto Analyzer®). Este instrumento se diseñó para satisfacer las necesidades de laboratorios clínicos donde, de manera rutinaria, se analizan muestras de sangre y orina en búsqueda de una decena o más de especies químicas. El número de análisis médicos que se requieren en la actualidad es enorme, de modo que resulta necesario mantener su costo en niveles razonables. Estas dos consideraciones motivaron el desarrollo de sistemas analíticos que realizan simultáneamente varios análisis con la mínima inversión de mano de obra. El empleo de instrumentos automatizados se ha extendido desde los laboratorios clínicos a laboratorios de control de procesos industriales y a la determinación rutinaria de una amplia gama de especies en el aire, agua, suelos y productos farmacéuticos y agrícolas. En la mayor parte de estas aplicaciones, la medida del análisis se realiza por fotometría, espectrofotometría o fluorometría.

En la Sección 8B.6 se describen varias técnicas automatizadas de manejo de muestras, incluso métodos de flujo discreto y continuo. En la presente sección se exploran la instrumentación y dos aplicaciones del análisis por inyección en flujo con detección fotométrica.

26B.1. Instrumentación

La Figura 26.16a muestra un diagrama del más sencillo de los sistemas de inyección en el flujo. En este caso, un reactivo colorimétrico para el ion cloruro se bombea con

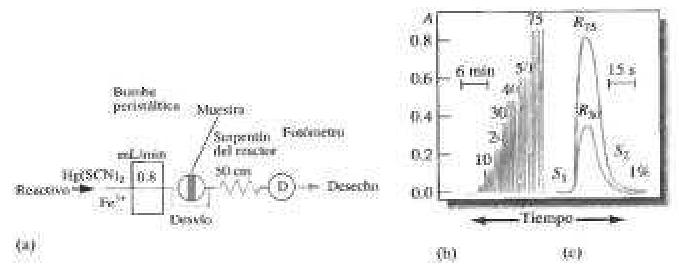
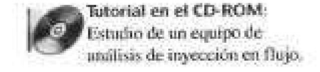


Figura 26.16. Determinación del cloruro por inyección en el flujo: (a) diagrama de flujo; (b) lectura en el registro de salida para cuatro ensayos de cada patrón o estándares que contienen de 5 a 75 ppm de ion cloruro; (c) barrido rápido de dos de los estándares para demostrar el bajo traslado de analito (menos del 1%) de un ensayo a otro. Observe que el punto marcado con 1% corresponde al punto donde se iniciaría la respuesta para una muestra inyectada en el instante S_2. (Tomado de J. Ruzicka y E. H. Hansen, *Flow Injection Methods*, 2.ª ed., p. 16. Nueva York: Wiley, 1988. Material usado con autorización de John Wiley & Sons, Inc.)

una bomba peristáltica directamente hacia una válvula que permite la inyección de muestras en la corriente móvil. Posteriormente, la muestra y el reactivo pasan por un serpentín de 50 cm, donde el reactivo se difunde con la muestra y genera un producto de color mediante la secuencia de reacciones

$$Hg(SCN)_2(ac) + 2Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2(ac) + 2SCN^-$$

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons \underset{\text{rojo}}{Fe(SCN)^{2+}}$$


Tutorial en el CD-ROM: Estudio de un equipo de análisis de inyección en flujo.

Del serpentín del reactor, la solución pasa a un fotómetro de flujo equipado con un filtro de interferencia de 480 nm.

La señal de salida de este sistema para una serie de estándares que contienen 5-75 ppm de cloruro se muestra a la izquierda de la Figura 26.16b. Observe que se realizan cuatro inyecciones de cada estándar para demostrar la reproducibilidad del sistema. Las dos curvas de la derecha corresponden a barridos del registrador de alta velocidad de una de las muestras que contiene 30 ppm (R_{30}) y otra que contiene 75 ppm (R_{75}) de cloruro. Estas curvas muestran que la contaminación cruzada es mínima en un flujo no segmentado. Así, menos de 1% del primer analito está presente en la celda de flujo después de 28 s, en el momento de la inyección siguiente (S_2). Este sistema se ha empleado con éxito para la determinación rutinaria del ion cloruro en aguas salobres y negras, así como en muestras de suero.

Sistema de transporte de muestras y reactivos

Generalmente, la disolución en un análisis de inyección en flujo se bombea por tubos flexibles del sistema mediante una bomba peristáltica, dispositivo en el que un fluido (líquido o gas) se hace pasar y fluir mediante unos rodillos. En la Figura 26.17 se ilustra el principio de operación de la bomba peristáltica. El sistema comprime en todo momento el tubo contra dos o más rodillos, de modo que se tiene un flujo continuo del fluido por el tubo. Las bombas modernas por lo general tienen de 8 a 10 rodillos, dispuestos en una configuración circular de modo que la mitad comprime al tubo en cualquier momento dado. Este diseño origina un flujo que está relativamente exento de pulsos. El flujo se regula mediante la velocidad del motor, que

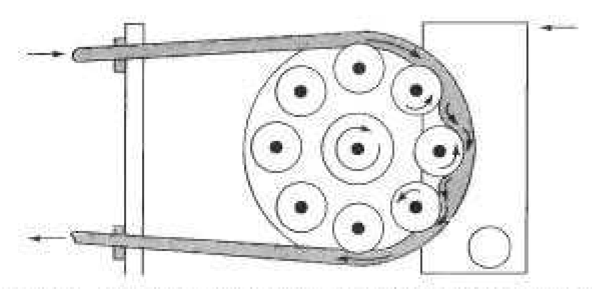


Figura 26.17. Diagrama que muestra un canal de una bomba peristáltica. Se podrían ubicar varios tubos adicionales debajo del que se muestra (detrás del plano del diagrama) para llevar varios canales de reactivo o muestra simultáneamente. (Tomado de B. Karlberg y G. E. Pacey, *Flow Injection Analysis. A Practical Guide*, p. 34. Nueva York: Elsevier, 1989. Con autorización de Elsevier Science Publishers.)

debe ser mayor de 30 rpm, y el diámetro interno del tubo. Existe en el comercio una amplia variedad de tamaños de tubo (d.i. = 0.25-4 mm) que permiten flujos de apenas 0.0005 mL/min o hasta de 40 mL/min. La inyección en flujo se ha miniaturizado con el uso de capilares de sílice fundida (d.i. = 25-100 μm) o con la tecnología de **laboratorio en chip** (véase el Recuadro 8.1). Los rodillos de las bombas peristálticas comerciales tienen una longitud suficiente para que se puedan bombear al mismo tiempo varias corrientes de reactivos y muestras. Las bombas de jeringa y la electroósmosis también se utilizan para inducir el flujo en los sistemas de inyección.

Como se muestra en la Figura 26.16a, en los sistemas de inyección en flujo se incluye una sección de tubo en espiral (con diámetros de 1 cm o menos), cuyo propósito es aumentar la dispersión axial e incrementar la mezcla radial de la muestra y el reactivo, lo que produce picos más simétricos.

Inyectores y detectores de muestras

El tamaño de muestras en el análisis de inyección en flujo varía desde menos de 1 μL hasta 200 μL, con valores más usuales de 10-30 μL en muchas aplicaciones. Para el éxito de un análisis, es importante inyectar rápidamente la solución de muestra, como un pulso de líquido; además, las inyecciones no deben alterar el flujo de la corriente portadora. Los sistemas inyectores más útiles y convenientes son los basados en bucles de muestra, similares a los empleados en cromatografía (por ejemplo, véase la Figura 30.4). El método de operación de estos bucles se ilustra en la Figura 26.16a. Con la válvula del bucle en la posición mostrada, los reactivos fluyen por el desvío. Después de llenar el bucle con la muestra la válvula se gira 90° y así la muestra entra en el flujo como una zona bien definida. El flujo por el desvío se interrumpe con la válvula en esta posición, ya que el diámetro del bucle de muestra es mucho mayor que el del tubo de la desviación.

Los detectores más utilizados en el análisis de inyección en flujo son los espectrofotómetros, fotómetros y fluorómetros. También se utilizan sistemas electroquímicos, refractómetros y espectrómetros de emisión y absorción atómica.

► Los analizadores de inyección en flujo pueden ser bastante sencillos, consistentes en una bomba, válvula de inyección, tubo de plástico y detectores. Los fotómetros de filtro y espectrofotómetros son los detectores más utilizados.

Separaciones en el análisis de inyección en flujo

Las separaciones por diálisis, extracción líquido-líquido y difusión gaseosa se realizan de manera fácil y automática con los sistemas de inyección en flujo.

Diálisis y difusión de gases La diálisis es una técnica de uso frecuente en los métodos de flujo continuo para separar iones inorgánicos, como el cloruro o sodio, o moléculas orgánicas pequeñas, como la glucosa, de especies de alto peso molecular, como las proteínas. Los iones y moléculas pequeños se difunden con relativa rapidez a través de membranas hidrofílicas de nitrato o acetato de celulosa, mientras que las moléculas grandes no lo hacen. La diálisis normalmente precede a la determinación de iones y moléculas pequeñas en la sangre bruta o en suero.

La Figura 26.18 muestra el diagrama de un módulo de diálisis, en el que los iones de analito o moléculas pequeñas se difunden desde la solución de la muestra por una membrana hacia una corriente de reactivo, la cual contiene una especie que reacciona con el analito para formar un producto coloreado, el cual se puede determinar por fotometría. Las moléculas grandes, que interfieren en la determinación, permanecen en la corriente original y son desechadas. La membrana está apoyada entre dos placas de Teflón, en las que se han cortado los canales complementarios para acomodar los dos flujos en lados opuestos de la membrana. La transferencia de especies más pequeñas por la membrana suele ser incompleta (menor del 50%). El éxito del análisis cuantitativo requiere un control minucioso de la temperatura y de los caudales de muestras y estándares. El control se logra fácilmente en los sistemas automatizados de inyección en flujo.

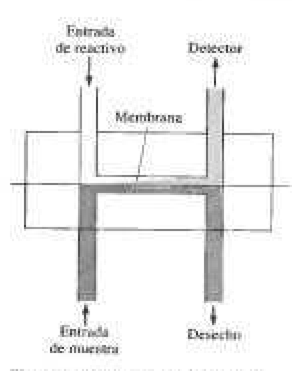


Figura 26.18. Módulo de flujo de diálisis. La membrana está apoyada entre dos bloques de Teflón con conducciones.

La difusión de gas de una corriente donadora que contiene un analito gaseoso a una corriente aceptora que contiene un reactivo que permite su determinación es una técnica muy selectiva que ha encontrado una gran aplicación en el análisis de inyección en flujo. Las separaciones se llevan a cabo en un módulo similar al que se muestra en la Figura 26.18. Sin embargo, en esta aplicación la membrana suele ser de un material microporoso hidrófobo, como el Teflón o el polipropileno isotáctico. Un ejemplo de este tipo de técnica puede ser la determinación de carbonato total en solución acuosa. En este caso, la muestra se inyecta en una corriente portadora de ácido sulfúrico diluido, que luego se dirige hacia un módulo de difusión de gases, donde el dióxido de carbono liberado se difunde hacia una corriente aceptora que contiene un indicador ácido-base. Después, esta corriente pasa por un detector fotométrico, el cual genera una señal proporcional al contenido de carbonato de la muestra.

Extracción con disolventes La extracción con disolventes (Capítulo 30) es otro método de separación que se realiza con facilidad en un equipo de inyección en flujo. Lo más común es mezclar una solución acuosa del analito con un disolvente orgánico inmiscible, como el hexano o el cloroformo, lo que produce la transferencia del analito (o los interferentes) hacia la capa orgánica. Después de pasar la mezcla por un tubo serpentín, en el que da tiempo para que ocurra la extracción, el líquido más denso se separa del menos denso y se conduce una u otra fase hacia el detector para que se complete el análisis. En la Figura 26.19 se puede ver el diagrama de un equipo en el que el analito se separa por extracción con cloroformo.

26B.2. Aplicación típica del análisis de inyección en flujo

En la Figura 26.19 se ilustra un sistema de inyección en flujo diseñado para la determinación espectrofotométrica automática de cafeína en preparaciones farmacológicas de ácido acetilsalicílico después de la extracción de la cafeína en el cloroformo. Se enfría el disolvente en un baño de hielo para minimizar la evaporación y se mezcla con la corriente de muestra alcalina en un tubo en T (véase el detalle en aumento). Después de pasar por el serpentín de extracción de 2 m, la mezcla entra al separador de tubo en T, que se bombea de manera diferencial para que cerca del 35% de la fase orgánica que contiene la cafeína pase a la celda de flujo; el otro 65%

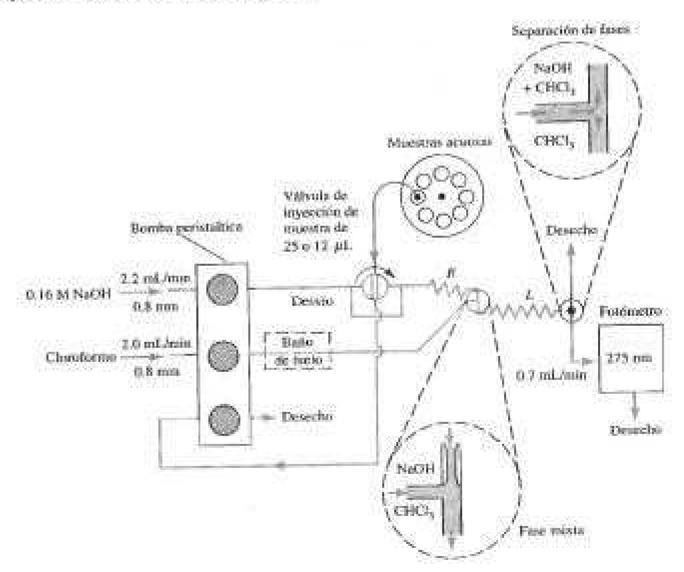


Figura 26.19. Aparato de inyección en flujo para la determinación de cafeína en preparaciones de ácido acetilsalicílico. Cuando se gira la válvula a 90°, el flujo en la desviación es casi nulo debido a su diámetro pequeño. *R* y *L* son serpentines de Teflón con un diámetro interior de 0.8 mm; *L* tiene una longitud de 2 m, y la distancia desde el punto de inyección *P* al punto de mezclado es de 0.15 m. (Adaptado de B. Karlberg y S. Thelander, *Anal. Chim. Acta*, **1978**, 98, 2. Reproducido con autorización de Elsevier.)

acompaña a la solución acuosa que contiene el resto de la muestra hacia el desecho. A fin de evitar contaminar con agua la celda de flujo, las fibras de Teflón no humedecidas por el agua se retuercen en una hebra y se inserta en la entrada del tubo en T de tal manera que se forma una curva descendente uniforme. El flujo de cloroformo sigue esta curva hacia la celda del fotómetro, donde se determina la concentración de la cafeína en relación con su máximo de absorción a 275 nm. La salida del fotómetro es similar a la mostrada en la Figura 26.16b.

26C ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN INFRARROJA

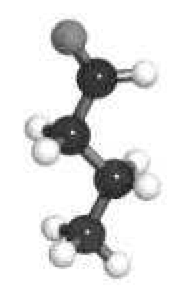
La espectrofotometría infrarroja es una herramienta poderosa para identificar compuestos orgánicos e inorgánicos puros porque, con excepción de unas cuantas moléculas homonucleares como O_2, N_2 y Cl_2, las especies moleculares absorben radiación infrarroja. Además, cada especie molecular tiene un espectro de absorción infrarroja característico, con la excepción de las moléculas quirales en estado cristalino. Así, existe una correspondencia exacta entre el espectro de un compuesto de estructura conocida y el espectro de un analito al cual se identifica con claridad.

La espectroscopia infrarroja con respecto a la UV-Vis es una herramienta menos satisfactoria para el análisis cuantitativo, debido a la menor sensibilidad y las desviaciones frecuentes respecto a la ley de Beer. Además, las medidas en absorbancia infrarroja son mucho menos precisas. No obstante, cuando no se requiere una máxima

precisión, la naturaleza única de los espectros de infrarrojo proporciona un grado de selectividad en análisis cuantitativos que compensaría sobradamente[11].

26C.1. Espectros de absorción infrarroja

La energía de la radiación infrarroja excita las transiciones vibracionales y rotacionales, pero no es suficiente para excitar las transiciones electrónicas. Como se muestra en la Figura 26.20, los espectros de infrarrojo exhiben bandas de absorción estrechas y poco espaciadas, que resultan de transiciones entre los distintos niveles cuánticos vibracionales. Las variaciones en los niveles rotacionales también podrían dar lugar a una sucesión de picos para cada estado vibracional, pero con las muestras líquidas o sólidas es común que la rotación se obstaculice y se limite, además de que pasan desapercibidos los efectos de estas pequeñas diferencias de energía. Así, un espectro de infrarrojo característico de un líquido, como el de la Figura 26.20, consta de una sucesión de bandas vibratorias.



Modelo molecular de *n*-butanal.

El número de formas en que puede vibrar una molécula se relaciona con su número de átomos y, por consiguiente, de enlaces. Incluso en el caso de una molécula sencilla, el número de posibles vibraciones es grande. Por ejemplo, el *n*-butanal ($CH_3CH_2CH_2CHO$) tiene 33 modos vibracionales, la mayoría de los cuales tienen diferencias de energía entre sí. No todas las vibraciones producen bandas en infrarrojo, pero, como se muestra en la Figura 26.20, el espectro del *n*-butanal es relativamente complejo.

La absorción infrarroja ocurre no sólo en moléculas orgánicas, sino también en complejos metálicos de enlaces covalentes, que por lo general están activos en la región de infrarrojo de longitud de onda más grande. Los estudios espectrofotométricos infrarrojos han aportado mucha información útil sobre iones metálicos complejos.

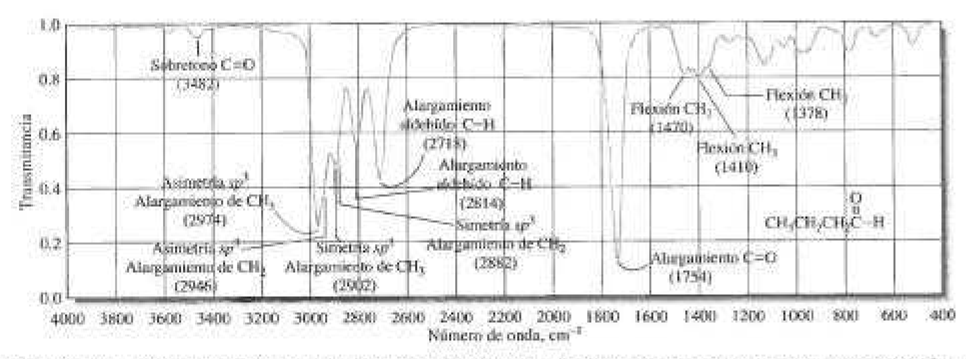


Figura 26.20. Espectro infrarrojo del *n*-butanal (*n*-butiraldehído). En la escala vertical se representa la transmitancia, de conformidad con la práctica habitual en el pasado. La escala horizontal es lineal para el número de onda, que es proporcional a la frecuencia y, por consiguiente, a la energía. La mayor parte de los espectrómetros IR modernos proporcionan datos como la transmitancia o absorbancia en el eje vertical y número o longitud de onda en el eje horizontal. Por lo común, los espectros IR se representan crecientes de derecha a izquierda, lo que se hace históricamente. Los primeros espectrómetros IR producían espectros con longitud de onda creciente de izquierda a derecha, lo que originó una escala de frecuencias auxiliar de derecha a izquierda. Observe que algunas bandas se nombran con asignaciones de las vibraciones que producen las bandas. (Datos tomados de NIST Mass Spec Data Center, S. E. Stein, director, «Infrared Spectra», en NIST Chemistry WebBook, NISR Standard Reference Database Number 69, P. J. Linstrom y W. G. Mallard [eds.], Marzo de 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899 [http://webbook.nist.gov].)

[11] Véase un análisis detallado de la espectroscopia infrarroja en N. B. Colthup, L. H. Daly y S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3.ª ed. Nueva York: Academic Press, 1990.

26C.2. Instrumentos para espectroscopia de infrarrojo

En los laboratorios modernos existen tres tipos de instrumentos de infrarrojo: espectrómetros de dispersión (o espectrofotómetros), espectrómetros de transformada de Fourier (FTIR) y fotómetros de filtro. Los dos primeros se utilizan para obtener espectros completos en identificaciones cualitativas, mientras que los fotómetros de filtro están diseñados para tareas cuantitativas. Los instrumentos de filtro y de transformada de Fourier son no dispersivos, en el sentido de que no utilizan una rejilla o prisma para dispersar la radiación en sus longitudes de onda[12].

Instrumentos de dispersión

Los instrumentos de infrarrojo dispersivos son similares en cuanto al diseño general a los espectrofotómetros de doble haz (en tiempo) que se muestran en la Figura 25.20c, salvo por una diferencia. Ésta radica en la localización del compartimiento de la celda con respecto al monocromador. En los instrumentos de luz ultravioleta-visible, las celdas siempre se ubican entre el monocromador y el detector a fin de evitar la descomposición fotoquímica que podría ocurrir si se exponen las muestras a la energía total de una fuente de luz ultravioleta/visible. En contraste, la radiación infrarroja no contiene la energía suficiente para causar la fotodescomposición, de modo que el compartimiento de celda se puede localizar entre la fuente y el monocromador. Esta configuración tiene algunas ventajas debido a que el monocromador elimina en gran parte la radiación dispersa o emitida que se genera en el compartimiento de la celda.

Como se mostró en la Sección 25A, los componentes de los equipos de infrarrojo difieren mucho de los instrumentos ultravioleta-visibles en cuanto a detalles importantes. Así, las fuentes de infrarrojo son sólidos calentados y no lámparas de deuterio o tungsteno, las rejillas para el infrarrojo son mucho más gruesas que las requeridas para la radiación ultravioleta/visible, y los detectores de infrarrojo responden al calor en lugar de responder a fotones. Además, los componentes ópticos de los instrumentos de infrarrojo se construyen con sólidos pulidos, como el cloruro de sodio o bromuro de potasio.

Espectrómetros de transformada de Fourier

Los espectrómetros de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) ofrecen ventajas de sensibilidad inusualmente alta, resolución y rapidez de adquisición de datos (los datos de un espectro completo se obtienen incluso en menos de en 1 s). Los primeros FTIR eran instrumentos grandes, complejos y costosos controlados mediante computadores para laboratorio muy costosos. A medida que evolucionó la instrumentación y se redujo el precio de los computadores, al mismo tiempo que su potencia, rapidez y facilidad de uso mejoraron en varios órdenes de magnitud, los espectrómetros FTIR llegaron a ser de uso común en muchos laboratorios.

► En la actualidad el espectrómetro FTIR es el espectrómetro de infrarrojo más común. La mayor parte de los instrumentos de infrarrojo comerciales son sistemas FTIR.

Los instrumentos de transformada de Fourier no contienen elementos de dispersión. Se detectan y se miden todas las longitudes de onda de forma simultánea con un interferómetro de Michelson, como se describe en el Recuadro 25.7. Para separar las longitudes de onda es necesario modular la señal de la fuente y hacerla pasar por la muestra de manera que se pueda registrar como **interferograma**. La decodificación del interferograma se realiza utilizando una transformada de Fourier, operación matemática que el computador lleva a cabo de manera conveniente. En la actualidad este cálculo es parte integral de casi todos los espectrómetros. Aunque

Un **interferograma** es un registro de la señal que produce un interferómetro de Michelson. La señal se procesa mediante un cálculo matemático conocido como transformada de Fourier para producir un espectro IR.

[12] Véase un análisis de los principios de la espectroscopia de transformada de Fourier en D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5.ª ed., pp. 392-396. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.



Figura 26.21. Fotografía de un espectrómetro básico FTIR para estudiantes. Los espectros se registran en cuestión de segundos y se muestran en la pantalla de cristal líquido para su observación e interpretación. Además, se almacenan en la tarjeta de memoria para su recuperación y análisis posterior y, de manera opcional, se imprimen.

la teoría matemática detallada de las medidas con transformada de Fourier rebasa el alcance de este libro, el tratamiento cualitativo descrito en los Recuadros 25.7 y 26.1 debe dar al lector una idea de cómo se capta la señal IR y cómo se extraen los datos de los espectros.

La Figura 26.21 muestra un espectrómetro FTIR para estudiantes, provisto de un computador para la adquisición, análisis y representación de datos. El instrumento es relativamente económico (en torno a 11 000 dólares). Posee una resolución de 4 cm^{-1} y logra una relación señal/ruido de 5000 para una medida de 1 min. El espectro medido aparece en un panel de cristal líquido donde se puede leer e interpretar, o bien se imprime o almacena en una tarjeta de memoria flash para su registro.

Un instrumento para investigación podría costar 60 000 dólares o más, con una resolución igual a 0.125 cm^{-1} o mejor, y con una relación señal/ruido de 33 000 o mayor para periodos de medida de 1 min. Normalmente los instrumentos para investigación están conectados a un computador externo, lo que tiene sus ventajas y desventajas. Con una computador externo cuando el procesador se vuelve obsoleto, lo que puede ocurrir cada 2 o 3 años, se puede adquirir un nuevo computador más potente y se puede reconectar al espectrómetro con relativa facilidad. Además, un computador externo por lo general tiene mucha más capacidad de procesamiento y almacenamiento de datos que uno integrado al espectrómetro. Otra ventaja más es que el software y las bases de datos de espectros se pueden instalar y usar fácilmente para el procesamiento de datos espectrales y comparar espectros medidos con espectros conocidos. Más aún, un computador externo aporta una flexibilidad considerable para archivar datos en CD o DVD, y si se conecta a una red de área local se pueden transmitir los espectros entre computadores, además de que sería posible descargar e instalar sin problemas actualizaciones de software o *firmware*.

Fotómetros de filtro

Los fotómetros de infrarrojo diseñados para vigilar la concentración de contaminantes atmosféricos, como el monóxido de carbono, nitrobenceno, cloruro de vinilo, cianuro de hidrógeno y piridina, se utilizan para garantizar el cumplimiento de las normas establecidas. Para la determinación de un contaminante específico se dispone de filtros de interferencia. Estos filtros transmiten bandas de radiación estrechas en el intervalo de 3-14 μm.

RECUADRO 26.1

Producción de espectros con un espectrómetro FTIR

En el Recuadro 25.7 se describen los principios de operación básicos del interferómetro de Michelson y la función de la transformada de Fourier para producir un espectro de frecuencias a partir de un interferograma medido. En la Figura 26R.1 se ilustra un diagrama óptico para un interferómetro de Michelson similar al del espectrómetro que aparece en la Figura 26.21.

El interferómetro consta en realidad de dos interferómetros paralelos, uno para modular la radiación IR de la fuente antes de su paso por la muestra y el segundo para modular la luz roja del láser de He-Ne a fin de proveer una señal de referencia para la adquisición de datos del detector de IR. La salida del detector se digitaliza y se almacena en la memoria del computador del instrumento.

El primer paso para producir un espectro IR es recoger y almacenar un interferograma de referencia sin ninguna muestra en la celda. Después, se coloca la muestra en la celda y se obtiene un segundo interferograma. En la Figura 26.F2a se muestra el interferograma registrado al utilizar un espectrómetro FTIR con cloruro de metileno, CH_2Cl_2, en la celda de muestras. Para calcular los espectros IR de la referencia y de la muestra, se aplica la transformada de

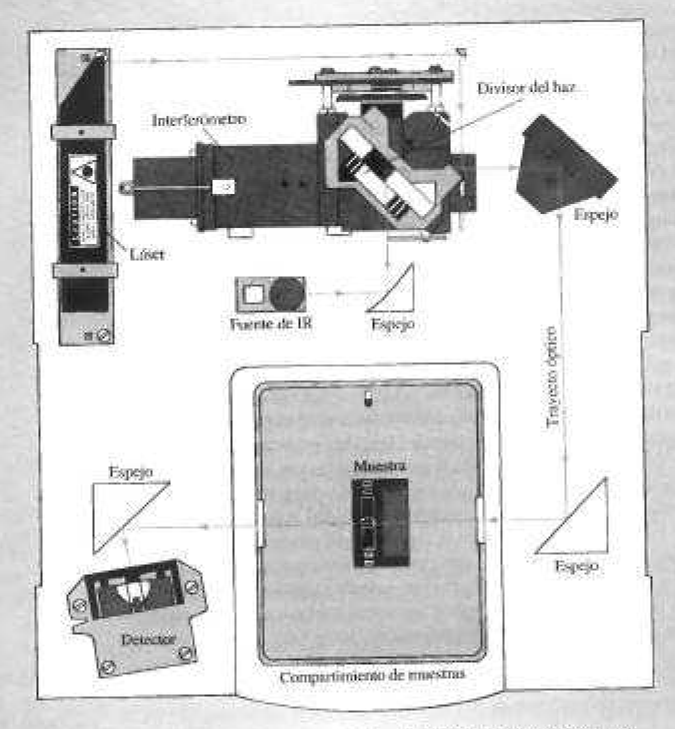


Figura 26R.1. Diagrama de un espectrómetro FTIR básico. La radiación de las frecuencias desde la fuente IR se refleja hacia el interferómetro donde se modula por el espejo móvil de la izquierda. La radiación modulada se refleja desde los dos espejos de la derecha a través de la muestra en el compartimiento en la parte inferior. Después de pasar por la muestra, la radiación llega al detector. Un sistema de adquisición de datos acoplado al detector registra la señal y la almacena en la memoria de un computador como un interferograma. (Por cortesía de Thermo Electron Corp., Madison, WI. Con autorización.)

Fourier a los dos interferogramas. Para generar el espectro IR del analito, como el que se ilustra en la Figura 26.R2b, se calcula la relación de estos dos espectros.

Observe que el espectro IR del cloruro de metileno tiene poco ruido. Como el tiempo de exploración de un solo interferograma es de 1 o 2 s, resulta posible explorar muchos interferogramas en poco tiempo y almacenarlos en la memoria del computador. Este proceso, a menudo denominado **ponderación de señal**, disminuye el ruido en la señal resultante y mejora así la relación señal/ruido del espectro, como se describe en el Recuadro 25.5 y se ilustra en la Figura 25.R4. Esta capacidad de disminución del ruido y rapidez, junto con las ventajas de Fellget y Jacquinot (véase el Recuadro 25.7), convierten al espectrómetro FTIR en una herramienta estupenda para una amplia gama de análisis cualitativos y cuantitativos.

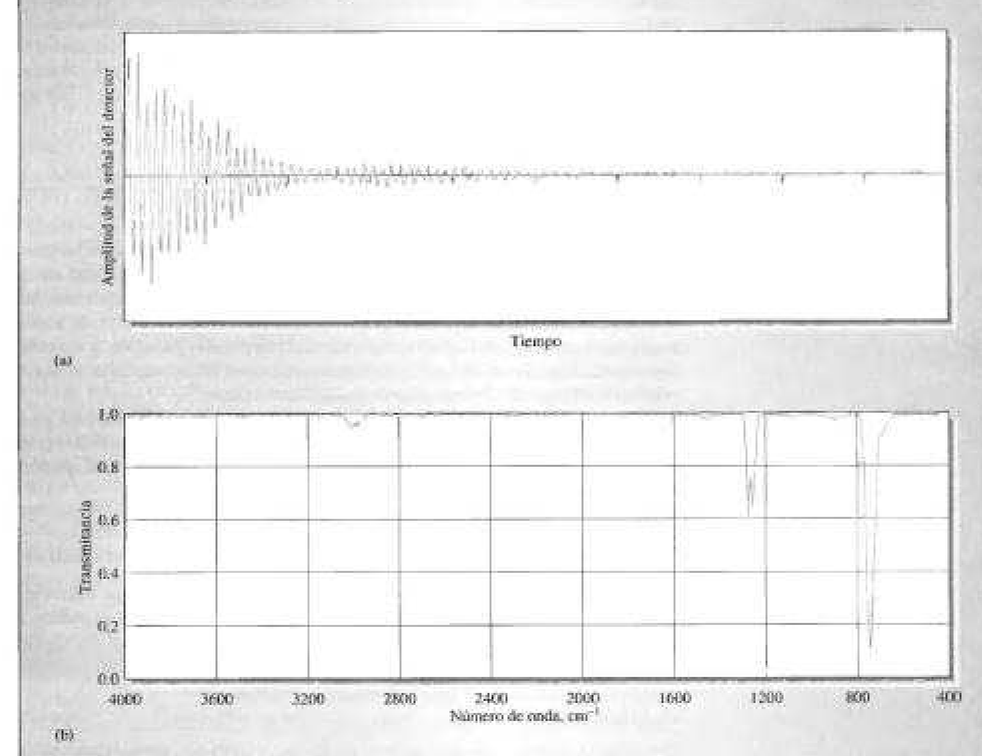


Figura 26R.2. (a) Interferograma del cloruro de metileno obtenido con un espectrómetro FTIR común. La gráfica muestra la lectura de señal del detector como función del tiempo o desplazamiento del espejo móvil del interferómetro. (b) Espectro IR del cloruro de metileno producido con la transformada de Fourier de los datos en (a). Observe que la transformada de Fourier toma la intensidad de señal recogida en función del tiempo y genera la transmitancia como función de la frecuencia después de sustraer el interferograma de fondo y adaptar la escala.

26C.3. Aplicaciones cualitativas de la espectrofotometría de infrarrojo

Un espectro de absorción infrarroja, incluso el de un compuesto relativamente sencillo, contiene una gama muy numerosa de bandas bien definidas y mínimos. Las

TABLA 26.5
Algunos picos característicos de absorción en infrarrojo

	Grupo funcional	Picos de absorción: Número de onda (cm^{-1})	Longitud de onda (μm)
O—H	Alifático y aromático	3600–3000	2.8–3.3
NH_2	También secundario y terciario	3600–3100	2.8–3.2
C—H	Aromático	3150–3000	3.2–3.3
C—H	Alifático	3000–2850	3.3–3.5
C≡N	Nitrilo	2400–2200	4.2–4.6
C≡C—	Alquino	2260–2100	4.4–4.8
COOR	Éster	1750–1700	5.7–5.9
COOH	Ácido carboxílico	1740–1670	5.7–6.0
C=O	Aldehídos y cetonas	1740–1660	5.7–6.0
$CONH_2$	Amidas	1720–1640	5.8–6.1
C=C—	Alqueno	1670–1610	6.0–6.2
ϕ—O—R	Aromático	1300–1180	7.7–8.5
R—O—R	Alifático	1160–1060	8.6–9.4

bandas de absorción útiles para la identificación de grupos funcionales se localizan en la región de longitud de onda más corta del infrarrojo (entre 2.5 y 8.5 μm), donde las posiciones de los máximos de absorción se ven poco afectadas por la estructura de carbono a la que están unidos los grupos. Así, el estudio de esta región del espectro proporciona abundante información sobre la composición global de la molécula investigada. En la Tabla 26.5 se enumeran las posiciones de los máximos de absorción característicos de algunos grupos funcionales comunes[13].

La identificación de grupos funcionales pocas veces basta por sí sola para identificar inequívocamente el compuesto; se debe, además, comparar el espectro completo entre 2.5 y 15 μm con el de compuestos conocidos. A tal efecto se dispone de bases de datos con colecciones de espectros[14].

26C.4. Espectrofotometría y fotometría infrarroja cuantitativas

Los métodos de absorción infrarroja cuantitativa difieren un poco de sus equivalentes en ultravioleta y visible en virtud de la mayor complejidad de los espectros, la estrechez de las bandas de absorción y la capacidad de los instrumentos disponibles para efectuar medidas en esta región espectral[15].

Medidas de absorbancia

El empleo de cubetas idénticas para el disolvente y el analito pocas veces resulta práctico para las medidas en infrarrojo, ya que es difícil obtener celdas con las mismas características de transmisión. Parte de esta dificultad es consecuencia de la degradación de la transparencia en las ventanas de las celdas de infrarrojo (general-

[13] Véase información más detallada en R. M. Silverstein y F. X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6.ª ed., Capítulo 3. Nueva York: Wiley, 1997.

[14] Sadtler Standard Spectra. Filadelfia: Sadtler Research Laboratories; C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 3.ª ed. Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, 1981; P. J. Linstrom y W. G. Mallard (eds.), NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, marzo de 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899 (*http://webbook.nist.gov*); Thermo Galactic, *Spectra Online* (http://spectra.galactic.com/).

[15] Véase una descripción extensa del análisis infrarrojo cuantitativo en A. L. Smith, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2.ª ed., Parte I, Vol. 7, pp. 415-456, P. J. Elving, E. J. Meehan e I. M. Kolthoff (eds.). Nueva York: Wiley, 1981.

mente cloruro de sodio pulido) con su uso, debido al ataque de restos de humedad de la atmósfera y de las muestras. Además, es difícil reproducir la longitud de trayecto, puesto que el espesor de las celdas de infrarrojo es menor de 1 mm. Se requiere esta clase de celdas para permitir la transmisión de intensidades medibles de radiación infrarroja a través de muestras puras o de soluciones muy concentradas del analito. Las medidas en soluciones de analito diluidas, como las realizadas en la espectroscopia ultravioleta y visible, tienden a ser difíciles porque existen pocos disolventes adecuados que transmitan en regiones apreciables del espectro infrarrojo.

Por estas razones, en el trabajo cuantitativo con radiación infrarroja es común prescindir de un absorbente referencia, y la intensidad de la radiación que pasa a través de la muestra simplemente se compara con la del haz no obstruido; por otra parte, se podría utilizar como referencia una placa de sal. De cualquier modo, la transmitancia resultante suele ser menor que la unidad, incluso en regiones del espectro donde la muestra es totalmente transparente.

Aplicaciones de la espectroscopia infrarroja cuantitativa

La espectrofotometría infrarroja tiene la capacidad para determinar un número elevado de sustancias, ya que casi todas las especies moleculares absorben en la región del infrarrojo. Además, la singularidad del espectro infrarrojo proporciona un grado de especificidad que sólo igualan o mejoran unos pocos métodos analíticos. Esta especificidad tiene aplicación particular en el análisis de mezclas de compuestos orgánicos relacionados de manera estrecha.

La proliferación reciente de reglas gubernamentales sobre contaminantes atmosféricos ha requerido el desarrollo de métodos sensibles, rápidos y muy específicos para diversos compuestos químicos. Al parecer, los procedimientos de absorción infrarroja satisfacen esta necesidad mejor que cualquier otra herramienta analítica.

En la Tabla 26.6 se ilustra la diversidad de contaminantes atmosféricos que se determinan con un simple fotómetro de filtro portátil equipado con un filtro de interferencia por separado para cada analito. De los más de 400 compuestos químicos para los que organismos como la OSHA han establecido límites de tolerancia máximos, más de la mitad tiene características de absorción que permiten determinarlos por fotometría o espectrofotometría infrarroja. Dado el alto número de compuestos absorbentes, los solapamientos de picos es algo habitual. No obstante, el método proporciona un grado de selectividad bastante alto.

TABLA 26.6

Ejemplos de análisis de vapor por infrarrojos según OSHA*

Compuesto	Exposición permisible (ppm)†	Longitud de onda (μm)	Concentración detectable mínima (ppm)‡
Bisulfuro de carbono	4	4.54	0.5
Cloropreno	10	11.4	4
Diborano	0.1	3.9	0.05
Etilendiamina	10	13.0	0.4
Cianuro de hidrógeno	4.7§	3.04	0.4
Metilmercaptano	0.5	3.38	0.4
Nitrobenceno	1	11.8	0.2
Piridina	5	14.2	0.2
Dióxido de azufre	2	8.6	0.5
Cloruro de vinilo	1	10.9	0.3

* Por cortesía de The Foxboro Company, Foxboro, MA 02035.
† Límite de exposición de la OSHA 1992–1993 para un tiempo promedio de 8 h.
‡ Para celdas de 20.25 m.
§ Límite de exposición a corto plazo: 15 min de tiempo promedio ponderado que no debe superarse en ningún momento durante la jornada laboral.

WWWWWWWWWW
WWWWWWWWWW
WWWWWWWWWW

TAREA EN LA RED

Utilice la búsqueda Google para localizar la página web de Thermo Galactic. Navegue por Spectra Online, regístrese como nuevo usuario y busque en la base de datos espectrales el espectro IR del benzonitrilo. Con dicho espectro en la pantalla, identifique el pico correspondiente a la frecuencia de alargamiento del grupo ciano, $-C \equiv N$. Identifique otros cinco picos prominentes del espectro y asígnelos a modos vibracionales en el benzonitrilo. ¿Qué otros tipos de espectros se encuentran en la base de datos de Galactic? Localice la sección Spectra Online Collection y lea sobre el NIST Chemistry WebBook y la EPA Vapor Phase FTIR Library. Localice el NIST Chemistry WebBook en la red y realice una búsqueda del benzonitrilo. ¿Qué datos están disponibles sobre este compuesto en la página del NIST? Haga clic en el vínculo del espectro IR y observe que existen varias versiones del espectro. ¿En qué se parecen y en qué se diferencian? ¿Dónde se originaron los espectros? ¿Cómo utilizaría esta base de datos?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

26.1. Describa las diferencias entre los siguientes equipos y enumere las ventajas específicas de uno sobre el otro:
- *(a) espectrofotómetros y fotómetros.
- (b) instrumentos de haz sencillo y doble para medidas de absorbancia.
- *(c) espectrofotómetros comunes y de conjuntos de diodos.

26.2. ¿Qué requisito mínimo es necesario para obtener resultados reproducibles con un espectrofotómetro de haz sencillo?

***26.3.** ¿Qué variables experimentales se deben controlar para lograr datos de absorbancia reproducibles?

26.4. ¿Qué ventaja(s) presenta el método de adiciones de estándar? ¿Qué condición mínima se necesita para la aplicación acertada de este método?

***26.5.** La absortividad molar del complejo formado por el bismuto(III) y la tiourea es de 9.32×10^3 L cm^{-1} mol^{-1} a 470 nm. Calcule el intervalo de concentraciones permitidas del complejo si la absorbancia no debe ser menor de 0.10 ni mayor de 0.90 cuando se realizan las medidas en celdas de 1.00 cm.

26.6. La absortividad molar para soluciones acuosas de fenol a 211 nm es 6.17×10^3 L cm^{-1} mol^{-1}. Calcule el intervalo permitido de concentraciones de fenol que se puede emplear si la transmitancia debe ser menor del 80% y mayor del 5% cuando se mide en celdas de 1.00 cm.

***26.7.** El logaritmo de la absortividad molar de la acetona en etanol es 2.75 a 366 nm. Calcule el intervalo de concentraciones de acetona que se puede emplear si la absorbancia debe ser mayor de 0.100 y menor de 2.000 con una celda de 1.25 cm.

26.8. El logaritmo de la absortividad molar del fenol en solución acuosa es 3.812 a 211 nm. Calcule el intervalo de concentraciones de fenol que se puede utilizar si la absorbancia debe ser mayor que 0.100 y menor que 2.000 con una celda de 1.25 cm.

26.9. Un fotómetro con una respuesta lineal a la radiación genera una lectura de 837 mV con un blanco en el trayecto de luz y de 333 mV cuando el blanco se sustituye con una solución absorbente. Calcule
- *(a) la transmitancia y absorbancia de la solución absorbente.
- (b) la transmitancia esperada si la concentración del absorbente es la mitad de la correspondiente a la solución original.
- *(c) la transmitancia que debe esperarse si se duplica el trayecto de la luz a través de la solución original.

26.10. Un fotómetro portátil con respuesta lineal a la radiación registra 73.6 μA con una solución blanco en la trayectoria de la luz. La sustitución del blanco por una solución absorbente origina una respuesta de 24.9 μA. Calcule
- (a) el porcentaje de transmitancia de la solución de la muestra.
- *(b) la absorbancia de la solución de la muestra.
- (c) la transmitancia que se debe esperar para una solución en la que la concentración del absorbente es un tercio de la correspondiente a la solución de muestra original.
- *(d) la transmitancia esperada para una solución que tiene el doble de concentración de la solución de muestra.

26.11. Dibuje una curva de valoración fotométrica del Sn^{2+} con MnO_4^-. ¿Qué radiación de color se debe utilizar en esta valoración? Explique su respuesta.

26.12. El hierro(III) reacciona con el ion tiocianato para formar el complejo rojo $Fe(SCN)^{2+}$. Dibuje una curva de valoración fotométrica del hierro(III) con el ion tiocianato cuando se emplea un fotómetro

con filtro verde para obtener los datos. ¿Por qué se utiliza un filtro verde?

***26.13.** El ácido etilendiaminotetraacético separa al bismuto(III) de su complejo de tiourea:

$$Bi(tu)_6^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow BiY^- + 6tu + 2H^+$$

donde «tu» es la molécula de tiourea, $(NH_2)_2CS$. Calcule la forma de una curva de valoración fotométrica basada en este proceso, teniendo en cuenta que el complejo de bismuto(III)/tiourea es la única especie del sistema que absorbe a 465 nm (longitud de onda seleccionada para el análisis).

26.14. Los datos para este problema (celdas de 1.00 cm) se consiguieron de la valoración espectrofotométrica de 10.00 mL de paladio(II) con R nitroso 2.44×10^{-4} M (O. W. Rollins y M. M. Oldham, *Anal. Chem.*, **1971**, *43*, 262).

Tabla del problema 26.14

Volumen de R nitroso (mL)	A_{500}
0	0
1.00	0.147
2.00	0.271
3.00	0.375
4.00	0.371
5.00	0.347
6.00	0.325
7.00	0.306
8.00	0.289

Calcule la concentración de la solución de paladio(II), conociendo que la proporción entre el ligando y el catión en el producto coloreado es de 2:1.

26.15. Una muestra de 4.97 g de petróleo se descompone mediante calcinación vía húmeda y se diluye a 500 mL en un matraz volumétrico. El cobalto presente en la muestra se determinó al tratar una alícuota de 25.00 mL de esta solución diluida, de la siguiente manera:

Volumen del reactivo			
Co(II) (3.00 ppm)	Ligando	H_2O	**Absorbancia**
0.00	20.00	5.00	0.398
5.00	20.00	0.00	0.510

Suponga que el quelato cobalto(II)/ligando cumple la ley de Beer y calcule el porcentaje de cobalto en la muestra original.

***26.16.** El hierro(III) forma un complejo con el ion tiocianato que tiene la fórmula $Fe(SCN)^{2+}$. El complejo tiene un máximo de absorción a 580 nm. Una muestra de agua de pozo se analiza según el esquema que se muestra en la tabla siguiente. Calcule la concentración de hierro en partes por millón en el agua de pozo.

Tabla del problema 26.16

	Volúmenes (mL)					
Muestra	Volumen de la muestra	Reactivo oxidante	Fe(II) (2.75 ppm)	KSCN (0.050 M)	H_2O	Absorbancia a 580 nm (celdas de 1.00 cm)
1	50.00	5.00	5.00	20.00	20.00	0.549
2	50.00	5.00	0.00	20.00	25.00	0.231

26.17. A. J. Mukhedkar y N. V. Deshpande (*Anal. Chem.*, **1963**, *35*, 47) estudiaron la determinación simultánea del cobalto y el níquel según la absorción de sus complejos de 8-quinolinol. Las absortividades molares son $\varepsilon_{Co} = 3529$ y $\varepsilon_{Ni} = 3228$ a 365 nm y $\varepsilon_{Co} = 428.9$ y $\varepsilon_{Ni} = 0$ a 700 nm. Calcule la concentración de níquel y cobalto en cada una de las disoluciones siguientes (celdas de 1.00 cm):

Solución	A_{365}	A_{700}
1	0.0235	0.617
2	0.0714	0.755
3	0.0945	0.920
4	0.0147	0.592
5	0.0540	0.685

***26.18.** Los datos de absortividad molar para complejos del cobalto y níquel con 2,3-quinoxalineditiol son $\varepsilon_{Co} = 36\,400$ y $\varepsilon_{Ni} = 5520$ a 510 nm y $\varepsilon_{Co} = 1240$ y $\varepsilon_{Ni} = 17\,500$ a 656 nm. Una muestra de 0.519 g se disuelve y diluye a 50.0 mL. Una alícuota de 25.0 mL se trata para eliminar interferencias; después de la adición de 2,3-quinoxalineditiol, se ajusta el volumen a 50.0 mL. Esta disolución tiene una absorbancia de 0.477 a 510 nm y de 0.219 a 656 nm en una celda de 1.00 cm. Calcule la concentración en partes por millón de cobalto y níquel en la muestra.

26.19. El indicador HIn tiene una constante de disociación ácida de 4.80×10^{-6} a temperatura ambiente. Los datos de absorbancia de la tabla son para disoluciones 8.00×10^{-5} M del indicador, medi-

das en celdas de 1.00 cm en un medio muy ácido y muy alcalino.

	Absorbancia	
λ (nm)	pH 1.00	pH 13.00
420	0.535	0.050
445	0.657	0.068
450	0.658	0.076
455	0.656	0.085
470	0.614	0.116
510	0.353	0.223
550	0.119	0.324
570	0.068	0.352
585	0.044	0.360
595	0.032	0.361
610	0.019	0.355
650	0.014	0.284

Estime la longitud de onda a la que la absorción del indicador se vuelve independiente del pH (punto isosbéstico).

26.20. Calcule la absorbancia (en una celda de 1.00 cm) a 450 nm de una solución en la que la concentración molar total del indicador descrito en el Problema 26.19 es de 8.00×10^{-5} y el pH es *(a) 4.92, (b) 5.46, *(c) 5.93 y (d) 6.16.

*26.21. ¿Cuál es la absorbancia a 595 nm (celda de 1.00 cm) de una solución con concentración 1.25×10^{-4} M para el indicador del Problema 26.19 y pH (a) 5.30, (b) 5.70 y (c) 6.10?

26.22. Los datos de absorbancia (celdas de 1.00 cm) para diversas soluciones amortiguadoras con una concentración 1.00×10^{-4} M del indicador del Problema 26.19 son:

Solución	A_{450}	A_{595}
*A	0.344	0.310
B	0.508	0.212
*C	0.653	0.136
D	0.220	0.380

Calcule el pH de cada solución.

26.23. Construya un espectro de absorción para una solución 7.00×10^{-5} M del indicador del Problema 26.20 cuando la medidas se realizan en celdas de 1.00 cm y

(a) $\frac{[HIn]}{[In^-]} = 3$

(b) $\frac{[HIn]}{[In^-]} = 1$

(c) $\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{1}{3}$

26.24. Las soluciones de P y Q observan por separado la ley de Beer en un amplio intervalo de concentraciones. Los datos espectrales para estas especies en celdas de 1.00 cm son:

	Absorbancia	
λ (nm)	8.55×10^{-5} M P	2.37×10^{-4} M Q
400	0.078	0.500
420	0.087	0.592
440	0.096	0.599
460	0.102	0.590
480	0.106	0.564
500	0.110	0.515
520	0.113	0.433
540	0.116	0.343
580	0.170	0.170
600	0.264	0.100
620	0.326	0.055
640	0.359	0.030
660	0.373	0.030
680	0.370	0.035
700	0.346	0.063

(a) Elabore un espectro de absorción para una solución que es 6.45×10^{-5} M en P y 3.21×10^{-4} M en Q.

(b) Calcule la absorbancia (celda de 1.00 cm) a 440 nm de una solución que es 3.86×10^{-5} M en P y 5.37×10^{-4} M en Q.

(c) Calcule la absorbancia (celda de 1.00 cm) a 620 nm de una solución que es 1.89×10^{-4} M en P y 6.84×10^{-4} M en Q.

26.25. Utilice los datos del Problema 26.22 para calcular la concentración molar de P y Q en cada una de las soluciones siguientes:

	A_{440}	A_{620}
*(a)	0.357	0.803
(b)	0.830	0.448
*(c)	0.248	0.333
(d)	0.910	0.338
*(e)	0.480	0.825
(f)	0.194	0.315

26.26. Una solución estándar se somete a diluciones apropiadas para obtener las concentraciones de hierro enumeradas en la tabla siguiente. En 25.0 mL de estas soluciones se forma el complejo hierro(II)-1,10-fenantrolina, tras lo cual se diluye cada una a 50.0 mL. Se registran las absorbancias siguientes (celdas de 1.00 cm) a 510 nm:

Concentración de Fe(II) en las soluciones originales (ppm)	A_{510}
4.00	0.160
10.0	0.390
16.0	0.630
24.0	0.950
32.0	1.260
40.0	1.580

(a) Elabore una curva de calibración a partir de estos datos.

*(b) Utilice el método de mínimos cuadrados para encontrar una ecuación que relacione la absorbancia con la concentración de hierro(II).

*(c) Calcule la desviación estándar de la pendiente y la ordenada en el origen.

26.27. El método desarrollado en el Problema 26.26 se emplea en la determinación rutinaria del hierro en alícuotas de 25.0 mL de agua subterránea. Exprese la concentración de hierro en ppm para las muestras con las que se obtuvieron los datos de absorbancia adjuntos (celda de 1.00 cm). Calcule la desviación estándar del resultado. En el supuesto de que los datos de absorbancia sean las medias de tres medidas, repita el cálculo.

*(a) 0.143
(b) 0.675
*(c) 0.068
(d) 1.009
*(e) 1.512
(f) 0.546

***26.28.** La sal sódica del ácido 2-quinizarinsulfónico (NaQ) forma un complejo con Al^{3+} que absorbe muy intensamente a 560 nm[16]. (a) Utilice los datos de este estudio para encontrar la fórmula del complejo. En todas las soluciones, $c_{Al} = 3.7 \times 10^{-5}$ M, y todas las medidas se realizaron en celdas de 1.00 cm. (b) Averigüe la absortividad molar del complejo y su incertidumbre.

c_Q, M	A_{560}
1.00×10^{-5}	0.131
2.00×10^{-5}	0.265
3.00×10^{-5}	0.396
4.00×10^{-5}	0.468
5.00×10^{-5}	0.487
6.00×10^{-5}	0.498
8.00×10^{-5}	0.499
1.00×10^{-4}	0.500

26.29. Los datos adjuntos se obtuvieron en una investigación de proporción-pendiente del complejo que forman el Ni^{2+} y el ácido 1-ciclopenteno-1-ditiocarboxílico (CDA). Las mediciones se realizaron a 530 nm en celdas de 1.00 cm.

$c_{CDA} = 1.00 \times 10^{-3}$ M	
c_{Ni}, M	A_{530}
5.00×10^{-6}	0.051
1.20×10^{-5}	0.123
3.50×10^{-5}	0.359
5.00×10^{-5}	0.514
6.00×10^{-5}	0.616
7.00×10^{-5}	0.719

$c_{Ni} = 1.00 \times 10^{-3}$ M	
c_{CDA}, M	A_{530}
9.00×10^{-6}	0.031
1.50×10^{-5}	0.051
2.70×10^{-5}	0.092
4.00×10^{-5}	0.137
6.00×10^{-5}	0.205
7.00×10^{-5}	0.240

(a) Determine la fórmula del complejo. Utilice la técnica de mínimos cuadrados lineal para analizar los datos.

(b) Averigüe la absortividad molar del complejo y su incertidumbre.

26.30. En un estudio de variaciones continuas del producto coloreado que forma el Cd^{2+} y el reactivo complejante R se registraron los datos de absorción adjuntos a 390 nm en celdas de 1.00 cm.

	Volumen de reactivo (mL)		
Solución	$c_{Cd} = 1.25 \times 10^{-4}$ M	$c_R = 1.25 \times 10^{-4}$ M	A_{390}
0	10.00	0.00	0.000
1	9.00	1.00	0.174
2	8.00	2.00	0.353
3	7.00	3.00	0.530
4	6.00	4.00	0.672
5	5.00	5.00	0.723
6	4.00	6.00	0.673
7	3.00	7.00	0.537
8	2.00	8.00	0.358
9	1.00	9.00	0.180
10	0.00	10.00	0.000

*(a) Determine la relación ligando/metal en el producto.

(b) Calcule un valor promedio para la absortividad molar del complejo y su incertidumbre. Suponga que en las porciones lineales de la gráfica el metal está totalmente complejado.

(c) Calcule K_f para el complejo con la relación estequiométrica determinada en el apartado (a) y los datos de absorción en el punto de intersección de las dos rectas extrapoladas.

26.31.  El paladio(II) forma un complejo de color intenso a pH 3.5 con arsenazo III a 660 nm[17]. Se pulverizó un meteorito en un molino de bolas y el polvo resultante se digirió con varios ácidos minerales fuertes. La solución resultante se evaporó a sequedad, se redisolvió en ácido clorhídrico diluido y se separó de interferentes mediante cromatografía de intercambio iónico (véase la Sección 32D). La solución resultante con una cantidad desconocida de paladio(II) se diluyó a 50.00 mL con una solución tampón o amortiguadora de pH 3.5. Después, se transfirieron alícuotas de 10 mL de esta solución a seis matraces volumétricos de 50 mL. A continuación, se preparó una solución estándar de paladio(II) 1.00×10^{-5} M. Los volúmenes de solución patrón mostrados en la tabla adjunta se añadieron mediante una pipeta en matraces volumétricos junto con 10.00 mL de arsenazo III 0.01 M. Por último, cada

[16] E. G. Owens y J. H. Yoe, *Anal. Chem.*, **1959**, *31*, 385.

[17] J. G. Sen Gupta, *Anal. Chem.*, **1967**, *39*, 18.

solución se diluyó a 50.00 mL y se midió la absorbancia de cada una a 660 nm en celdas de 1.00 cm.

Volumen de solución estándar (mL)	A_{660}
0.00	0.216
5.00	0.338
10.00	0.471
15.00	0.596
20.00	0.764
25.00	0.850

(a) Introduzca los datos en una hoja de cálculo y elabore una gráfica de adiciones estándar de los datos.
(b) Determine la pendiente y la ordenada en el origen.
(c) Determine la desviación estándar de la pendiente y de la ordenada en el origen.
(d) Calcule la concentración de paladio(II) en la solución del analito.
(e) Halle la desviación estándar de la concentración medida.

26.32. El mercurio(II) forma un complejo 1:1 con el cloruro de trifeniltetrazolio (TTC), que tiene un máximo de absorción a 255 nm[18]. El mercurio(II) de una muestra de suelo se extrajo en un disolvente orgánico que contiene un exceso de TTC y la solución resultante se diluyó a 100.0 mL en un matraz volumétrico. Posteriormente, se transfirieron alícuotas de 5 mL de la solución del analito a seis matraces volumétricos de 25 mL. Después, se preparó una solución estándar de mercurio(II) con una concentración 5.00×10^{-6} M. Los volúmenes de solución estándar mostrados en la tabla adjunta se transfirieron con pipeta a matraces volumétricos y cada solución se diluyó a 25.00 mL. La absorbancia de cada solución se midió a 225 nm en celdas de cuarzo de 1.00 cm.

Volumen de solución estándar (mL)	A_{255}
0.00	0.582
2.00	0.689
4.00	0.767
6.00	0.869
8.00	1.009
10.00	1.127

(a) Introduzca los datos en una hoja de cálculo y construya la gráfica de adiciones estándar de los datos.
*(b) Determine la pendiente y la ordenada en el origen de la recta.
(c) Determine la desviación estándar de la pendiente y de la ordenada en el origen.
*(d) Calcule la concentración de mercurio(II) en la solución del analito.
(e) Halle la desviación estándar de la concentración medida.

26.33. Estime las frecuencias de los picos en el espectro IR del cloruro de metileno mostrado en la Figura 26R.2. A partir de esas frecuencias, asigne vibraciones moleculares del cloruro de metileno a cada uno de los picos. Observe que algunas de las frecuencias de los grupos que necesitará, no se enumeran en la Tabla 26.5, de modo que tendrá que buscarlas en bibliografía.

26.34. Problema desafío. (a) Demuestre que la constante de formación global del complejo ML_n es

$$K_f = \frac{\left(\frac{A}{A_{ext}}\right)c}{\left[c_M - \left(\frac{A}{A_{ext}}\right)c\right]\left[c_L - n\left(\frac{A}{A_{ext}}\right)c\right]^n}$$

donde A es la absorbancia experimental para un valor dado en el eje x de una gráfica de variaciones continuas, A_{ext} es la absorbancia determinada a partir de las líneas extrapoladas correspondientes al mismo punto del eje x, c_M es la concentración analítica molar del ligando, c_L es la concentración analítica molar del metal y n es la relación ligando/metal en el complejo[19].
(b) ¿En qué supuestos es válida la ecuación?
(c) ¿Qué es c?
(d) Analice las consecuencias de que ocurra un máximo en una gráfica de variaciones continuas a un valor menor de 0.5.
(e) Por medio del método de variaciones continuas, Calabrese y Khan[20] caracterizaron el complejo formado entre el I_2 e I^-. Combinaron soluciones 2.60×10^{-4} M de I_2 e I^- en la forma usual y obtuvieron los siguientes datos. Utilice los datos para identificar la composición del complejo I_2/I^-.

$V(I_2 \text{ soln})$, mL	A_{350}
0.00	0.002
1.00	0.121
2.00	0.214
3.00	0.279
4.00	0.312
5.00	0.325
6.00	0.301
7.00	0.258
8.00	0.188
9.00	0.100
10.00	0.001

[18] M. Kamburova, *Talanta*, **1994**, *40*(5), 719.

[19] J. Inczédy, *Analytical Applications of Complex Equilibria*, Nueva York: Wiley, 1976.

[20] V. T. Calabrese y A. Khan, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 1287.

(f) La gráfica de variaciones continuas al parecer es asimétrica. Consulte el artículo de Calabrese y Khan y explique esta asimetría.

(g) Utilice la ecuación del apartado (a) para determinar la constante de formación del complejo para cada uno de los tres puntos centrales de la gráfica de variaciones continuas.

(h) Explique cualquier tendencia de los tres valores de la constante de formación según la asimetría de la gráfica.

(i) Averigüe la incertidumbre de la constante de formación determinada con este método.

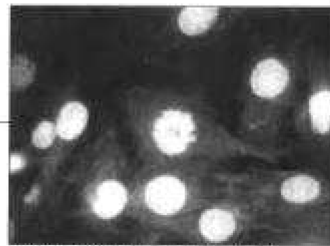
(j) ¿Qué efecto, si es que existe, tiene la constante de formación en la capacidad para determinar la composición del complejo con el método de variaciones continuas?

(k) Analice las distintas ventajas y posibles inconvenientes de la utilización del método de variaciones continuas como técnica general para determinar la composición y la constante de formación de un complejo.

CAPÍTULO 27

Espectrometría de fluorescencia molecular

En el margen se aprecia la microfotografía de luz inmunofluorescente de células de cáncer HeLa. La célula del el centro de la fotografía está en la etapa de profase de la división celular mitótica. Los cromosomas se condensaron antes de la división para formar dos núcleos. Las células se tiñen para observar los microtúbulos y microfilamentos de actina del citoesqueleto, que se observan como estructuras filamentosas alrededor de los núcleos celulares. Éstos se observan al exponer las células a anticuerpos fluorescentes con especificidad estructural, preparados al enlazar de manera covalente anticuerpos con moléculas fluorescentes. Los anticuerpos se acumulan en los núcleos y brillan con su exposición a la luz ultravioleta, como se muestra en la fotografía. Se utilizan procesos químicos similares en el inmunoensayo de fluorescencia que se describe en el Recuadro 11.2.



Dr. Gopal Murti/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.

La fluorescencia es un proceso de fotoluminiscencia en el que los átomos y moléculas se excitan con la absorción de la radiación electromagnética (Figura 24.6). Después, la especie excitada se relaja al estado fundamental y emite su exceso de energía como fotones. La característica más atractiva de la fluorescencia molecular es su sensibilidad inherente, habitualmente de uno a tres órdenes de magnitud mayor que con la espectroscopia de absorción. De hecho, con este método se ha detectado una sola molécula de especies seleccionadas y en condiciones controladas. Otra ventaja de los métodos de fluorescencia es su amplio intervalo de concentración lineal, significativamente mayor que en la espectroscopia de absorción. Sin embargo, los métodos de fluorescencia tienen menos aplicaciones que los métodos de absorción, dado el número relativamente limitado de sistemas químicos que presentan fluorescencia apreciable. Además, esta última se ve sujeta a muchos más efectos de interferencia ambiental que los métodos de absorción. Aquí, se consideran algunos de los aspectos más importantes de los métodos de fluorescencia molecular.

27A TEORÍA DE LA FLUORESCENCIA MOLECULAR

La fluorescencia molecular se cuantifica al excitar la muestra a la longitud de onda de absorción, también llamada longitud de onda de excitación, y medir la emisión a una longitud de onda mayor, denominada longitud de onda de emisión o fluorescencia. Por ejemplo, la forma reducida de la coenzima dinucleótido de nicotinamida y adenina (NADH) puede absorber radiación a 340 nm. La molécula tiene fluorescencia con una emisión máxima a 465 nm. Generalmente, la emisión de fluorescencia se mide en ángulo recto al haz incidente, para no medir la radiación incidente (Figura 25.1b). La emisión que tiene un tiempo de vida más corto se denomina **fluorescencia**, mientras que la luminiscencia que permanece por más tiempo se llama **fosforescencia**.

◄ La emisión de fluorescencia ocurre en 10^{-5} s o menos. En contraste, la fosforescencia suele durar minutos o inclusive horas. La fluorescencia se utiliza mucho más que la fosforescencia en análisis químicos.

27A.1. Procesos de relajación

La Figura 27.1 muestra un diagrama parcial de niveles de energía para una especie molecular hipotética. Se muestran tres estados de energía electrónica, E_0, E_1 y E_2, de los cuales el primero es el estado fundamental, y los otros dos, estados excitados. Cada uno de los estados electrónicos se ilustra con cuatro niveles vibracionales excitados. La radiación de esta especie con una banda de radiaciones compuesta de longitudes de onda λ_1 a λ_5 (Figura 23.12a) produce una población momentánea de cinco niveles vibracionales del primer estado electrónico excitado, E_1. De manera similar, cuando se irradian las moléculas con una banda de radiación que tiene mayor energía, que consta de longitudes de onda más cortas λ'_1 a λ'_5, los cinco niveles vibracionales del estado electrónico E_2 con mayor energía se pueblan momentáneamente.

Una vez que la molécula se excita a E_1 o E_2, son posibles varios procesos con los que la molécula pierde su exceso de energía. Dos de los más importantes entre estos mecanismos son la **relajación no radiante** y la **emisión de fluorescencia**, que se ilustran en la Figura 27.1b y c.

Los dos mecanismos de relajación no radiante de mayor importancia que compiten con la fluorescencia se ilustran en la Figura 27.1b. La **relajación vibracional**, que se ilustra con las pequeñas flechas onduladas entre los niveles de energía vibracionales, ocurre durante las colisiones de las moléculas excitadas con las del disolvente. También es posible esta relajación entre los niveles vibracionales inferiores de un estado de electrónico excitado y los niveles vibracionales superiores de otro estado electrónico. Este tipo de relajación, conocida como **conversión interna**, se muestra con las dos flechas onduladas más largas de la Figura 27.1b. La conversión interna es mucho menos eficaz que la relajación vibracional, de modo que la vida media de un estado de electrónico excitado se encuentra entre 10^{-9} y 10^{-6} s. En la actualidad, se encuentra en estudio el mecanismo preciso por el que ocurren estos procesos de relajación, si bien el resultado final es un pequeño aumento de la temperatura del medio.

La relajación vibracional comprende la transferencia del exceso de energía de una especie excitada de manera vibracional a moléculas del disolvente. Este proceso ocurre en menos de 10^{-15} s y deja a las moléculas en el menor estado vibracional de un estado electrónico excitado.

La conversión interna es un tipo de relajación que entraña la transferencia del exceso de energía de una especie en el menor estado vibracional de un estado electrónico excitado a las moléculas del disolvente y la conversión de la especie excitada a un estado electrónico inferior.

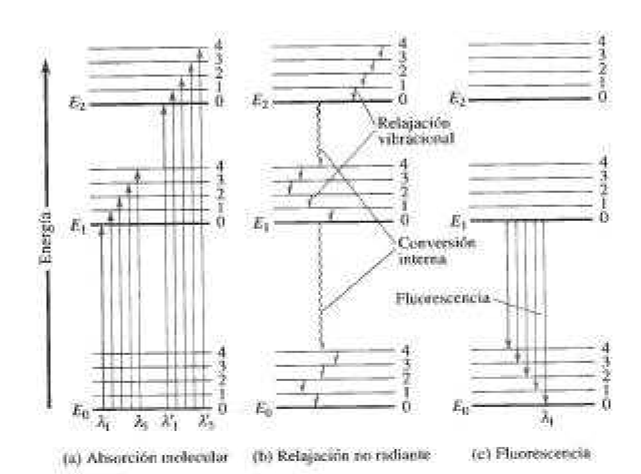


Figura 27.1. Diagrama de niveles de energía que muestra algunos de los procesos posibles durante (a) la absorción de radiación incidente, (b) la relajación no radiante y (c) la emisión de fluorescencia por especies moleculares. La absorción dura unos 10^{-15} s, mientras que la relajación vibracional requiere de 10^{-11} a 10^{-10} s. La conversión interna entre los distintos estados electrónicos también es muy rápida (10^{-12} s); la fluorescencia, en cambio, puede durar entre 10^{-10} y 10^{-5} s.

La Figura 27.1c ilustra el proceso deseado: la fluorescencia. Casi siempre implica una transición desde el estado electrónico excitado más bajo E_1 hasta el estado fundamental, E_0. La fluorescencia también puede ocurrir únicamente desde el nivel vibracional mínimo de E_1 hasta los distintos niveles vibracionales de E_0. Esto se debe a que la conversión interna y la relajación vibracional son procesos más rápidos que la fluorescencia. Por lo tanto, un espectro de fluorescencia suele constar de una sola banda con muchas líneas estrechas, que representan transiciones desde el nivel vibracional mínimo de E_1 hasta los distintos niveles vibracionales de E_0.

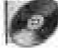
◀ Las bandas de fluorescencia están constituidas de muchas líneas estrechas.

La línea de la Figura 27.1c con la que finaliza la banda de fluorescencia con la longitud de onda más corta o mayor energía (λ_1) es idéntica, en energía, a la línea denominada λ_1 en el diagrama de absorción de la Figura 27.1a. Puesto que las líneas de fluorescencia en esta banda se originan en el estado vibracional mínimo de E_1, todas las demás líneas de la banda son de menor energía o mayor longitud de onda que la correspondiente a λ_1. Las bandas de fluorescencia molecular se componen principalmente de líneas de longitud de onda más larga, frecuencia más baja y, por tanto, menor energía si se comparan con la banda de radiación absorbida que origina su excitación. Esta desviación o desplazamiento a longitudes de onda mayores se denomina **desplazamiento de Stokes**.

◀ La **fluorescencia con desplazamiento de Stokes** tiene mayor longitud de onda que la de la radiación de excitación.

Relación entre los espectros de excitación y de fluorescencia

Las diferencias de energía entre estados vibracionales son semejantes a las que existen entre el estado fundamental y los estados excitados, de modo que el espectro de absorción, o **espectro de excitación**, y el espectro de fluorescencia de un compuesto parecen imágenes especulares una de la otra. Ambas empalman cerca del origen de transición (nivel vibracional 0 de E_1 con el nivel vibratorio 0 de E_0). Este efecto se demuestra en la Figura 27.2, con los espectros del antraceno. Sin embargo, son muchas las excepciones a esta regla de la imagen especular, particularmente cuan-



Simulación en el CD-ROM: Estudio de la forma espectral de luminiscencia en función de la energía del estado excitado, los modos vibracionales y las deformaciones moleculares.

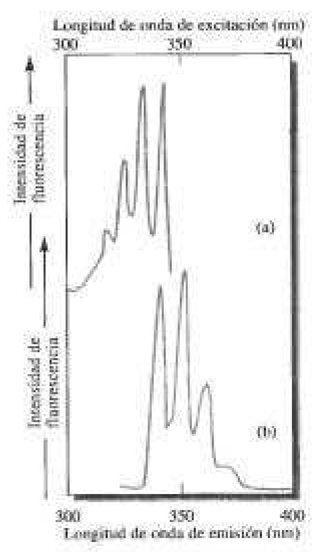


Figura 27.2. Espectros de fluorescencia para 1 ppm de antraceno en alcohol: (a) espectro de excitación, y (b) espectro de emisión.



Modelo molecular del antraceno.

do los estados excitados y fundamental tienen geometría molecular distinta o si aparecen diferentes bandas de fluorescencia de distintas partes de la molécula.

27A.2. Especies fluorescentes

> **La eficiencia cuántica** se describe como el **rendimiento cuántico de fluorescencia**, Φ_F, mediante la ecuación
>
> $$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}}$$
>
> donde k_F es la constante de primer orden para la relajación por fluorescencia y k_{nr} es la constante de relajación no radiante. Véase el Capítulo 29 para mayor información sobre estas constantes.

Como se muestra en la Figura 27.1, la fluorescencia es uno de los distintos mecanismos por los que una molécula regresa al estado fundamental después de ser excitada por la absorción de radiación. Todas las moléculas absorbentes tienen potencial para ser fluorescentes; pero muchos compuestos no lo hacen porque su estructura permite otros mecanismos de relajación sin radiación que ocurren con *mayor rapidez* que la emisión de fluorescencia. El **rendimiento cuántico** de la fluorescencia molecular es simplemente el cociente o fracción del número de moléculas con fluorescencia sobre el número total de moléculas excitadas, o bien la de fotones emitidos sobre fotones absorbidos. Las moléculas muy fluorescentes, como la fluoresceína, poseen una eficiencia cuántica cercana a la unidad, en ciertas condiciones, mientras que en las especies no fluorescentes es cero.

Fluorescencia y estructura

► Muchos compuestos aromáticos no sustituidos emiten fluorescencia.

Los compuestos con anillos aromáticos tienen la emisión de fluorescencia molecular más intensa y útil. Aunque también tienen fluorescencia ciertos compuestos de carbonilo alifáticos y alicíclicos, así como estructuras de doble enlace muy conjugados, son pocos en comparación con el número de sustancias fluorescentes que contienen sistemas aromáticos.

Muchos hidrocarburos aromáticos no sustituidos tienen fluorescencia en solución, con eficiencia cuántica creciente a medida que aumenta el número de anillos y su grado de condensación. Los heterocíclicos más sencillos, como la piridina, furano, tiofeno y pirrol, no presentan fluorescencia molecular (Figura 27.3); pero las estructuras de anillos fusionados que contienen estos anillos frecuentemente sí la poseen (Figura 27.4). La sustitución en un anillo aromático produce desviación en la longitud de onda de los máximos de absorción y los cambios respectivos en los picos de fluorescencia. Además, es frecuente que la sustitución afecte a la eficacia de fluorescencia. Estos efectos se demuestran con los datos de la Tabla 27.1.

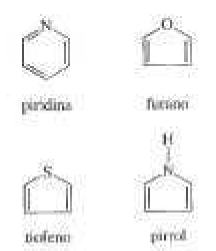


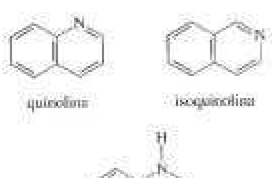
Figura 27.3. Moléculas aromáticas características que no tienen fluorescencia.

Efecto de la rigidez estructural

► Las moléculas o complejos rígidos tienden a ser fluorescentes.

Los experimentos muestran que la fluorescencia resulta favorecida en particular por la rigidez molecular. Por ejemplo, en condiciones de medida similares, la eficiencia cuántica del fluoreno es de casi 1.0, mientras que la del bifenilo es cercana a 0.2 (Figura 27.5). Tal diferencia de comportamiento resulta de la rigidez que proporciona el grupo metileno que actúa de puente en el fluoreno. Esta rigidez disminuye la relación de relajación no radiante hasta el punto en el que la relajación por fluorescencia cuenta con tiempo suficiente para ocurrir. Existen muchos ejemplos similares de este tipo de comportamiento. Además, la emisión frecuentemente ocurre cuando los colorantes fluorescentes se adsorben en una superficie sólida; una vez más, la rigidez adicional del sólido explicaría el efecto observado.

La influencia de la rigidez también explica el aumento de la fluorescencia de ciertos agentes quelantes orgánicos cuando forman complejos con iones metálicos. Por ejemplo, la intensidad de fluorescencia de la 8-hidroxiquinoleína es mucho menor que la del complejo de zinc (Figura 27.6).



indol

Figura 27.4. Compuestos aromáticos característicos que fluorescen.

Efecto de la temperatura y de los disolventes

En la mayor parte de las moléculas, la eficiencia cuántica de fluorescencia disminuye al aumentar la temperatura, debido a que la mayor frecuencia de colisiones aumenta las probabilidades de relajación por colisión. La disminución en la viscosidad de los disolventes produce el mismo efecto.

27B EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN EN LA INTENSIDAD DE LA FLUORESCENCIA

La energía de la radiación de fluorescencia F es proporcional a la energía radiante del haz de excitación que absorbe el sistema:

$$F = K'(P_0 - P) \tag{27.1}$$

donde P_0 es la energía del haz incidente en la solución y P en la energía de la radiación después de atravesar un trayecto b del medio. La constante K' depende de la eficiencia cuántica de la fluorescencia. A fin de relacionar F con la concentración c de la especie fluorescente, se debe escribir la ley de Beer de la siguiente manera:

$$\frac{P}{P_0} = 10^{-\varepsilon bc} \tag{27.2}$$

donde ε es la absortividad molar de la especie fluorescente, y εbc, la absorbancia A. Al sustituir la Ecuación 27.2 en la 27.1, se obtiene

$$F = K'P_0\,(1 - 10^{-\varepsilon bc}) \tag{27.3}$$

Con la expansión del término exponencial en la Ecuación 27.3 se llega a

$$F = K'P_0\left[2.3\varepsilon bc - \frac{(-2.3\varepsilon bc)^2}{2!} - \frac{(-2.3\varepsilon bc)^3}{3!} - \cdots\right] \tag{27.4}$$

Cuando $\varepsilon bc = A < 0.05$, el primer término entre corchetes, $2.3\varepsilon bc$, es mucho mayor que los siguientes, y así es posible escribir

$$F = 2.3K'\varepsilon bcP_0 \tag{27.5}$$

o, cuando la energía de la radiación incidente P_0 es constante,

$$F = Kc \tag{27.6}$$

Así pues, la gráfica de la energía radiante fluorescente de una solución en función de la concentración de la especie fluorescente debe ser lineal si las concentraciones son bajas. Cuando c aumenta lo suficiente para que la absorbancia sea mayor que 0.05 (o la transmitancia sea menor que 0.9), la relación correspondiente a la Ecuación 27.6 pierde la linealidad y F se ubica bajo la extrapolación de la gráfica lineal. Este efecto es consecuencia de la **absorción primaria**, en la que el haz incidente se absorbe con tanta fuerza que la fluorescencia ya no es proporcional a la concentración, como se muestra en la Ecuación 27.4. A concentraciones muy altas, F alcanza un máximo e incluso podría empezar a disminuir con el aumento de la concentración debido a la **absorción secundaria**. Este fenómeno se debe a la absorción de la radiación emitida por otras moléculas. En la Figura 27.7 se ilustra una gráfica característica de F frente a la concentración. Observe que los efectos de absorción primaria y secundaria, en ocasiones denominados **efectos de filtro interno**, también son posibles debido a la absorción por moléculas de la matriz de la muestra.

TABLA 27.1

Efecto de la sustitución en la fluorescencia para derivados del benceno*

Compuesto	Intensida relativa de fluorescencia
Benzeno	10
Tolueno	17
Propilbenceno	17
Fluorobenceno	10
Clorobenceno	7
Bromobenceno	5
Yodobenceno	0
Fenol	18
Ion fenolato	10
Anisol	20
Anilina	20
Ion anilinio	0
Ácido benzoico	3
Benzonitrilo	20
Nitrobenceno	0

* En solución de etanol. Tomado de W. West, *Chemical Applications of Spectroscopy* (*Techniques of Organic Chemistry*, Vol. IX, p. 730). Nueva York: Interscience, 1956.

fluoreno $\Phi \to 1$ — bifenil $\Phi \to 0.2$

Figura 27.5. Efecto de la rigidez molecular en el rendimiento cuántico. La molécula de fluoreno mantiene su rigidez por efecto del anillo central, mientras que los dos anillos de benceno en el bifenil pueden girar uno respecto del otro.

no fluorescente — fluorescente

Figura 27.6. Efecto de la rigidez en el rendimiento cuántico de complejos. Las moléculas libres de 8-hidroxiquinoleína en solución se desactivan fácilmente por colisiones con las moléculas del disolvente y no dan fluorescencia. La rigidez del complejo Zn-8-hidroxiquinoleína intensifica la fluorescencia.

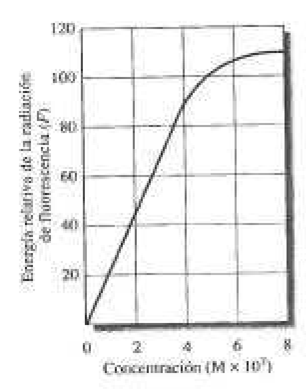


Figura 27.7. Curva de calibración para la determinación espectrofluorimétrica del triptófano en proteínas solubles del cristalino del ojo de un mamífero.

27C INSTRUMENTACIÓN EN FLUORESCENCIA

Son varios los tipos de instrumentos para la medida de la fluorescencia. Todos tienen el diagrama de bloque general de la Figura 25.1b. En la Figura 27.8 se muestran los diagramas ópticos de los instrumentos más típicos. Si los dos selectores de longitud de onda son filtros, el instrumento se llama fluorímetro, y si ambos son monocromadores, espectrofluorímetro. Algunos instrumentos son híbridos y utilizan un filtro de excitación además de un monocromador de emisión. Los instrumentos de fluorescencia pueden incluir un diseño de doble haz para compensar los cambios de la energía radiante de la fuente con el tiempo y de la longitud de onda. Se llama

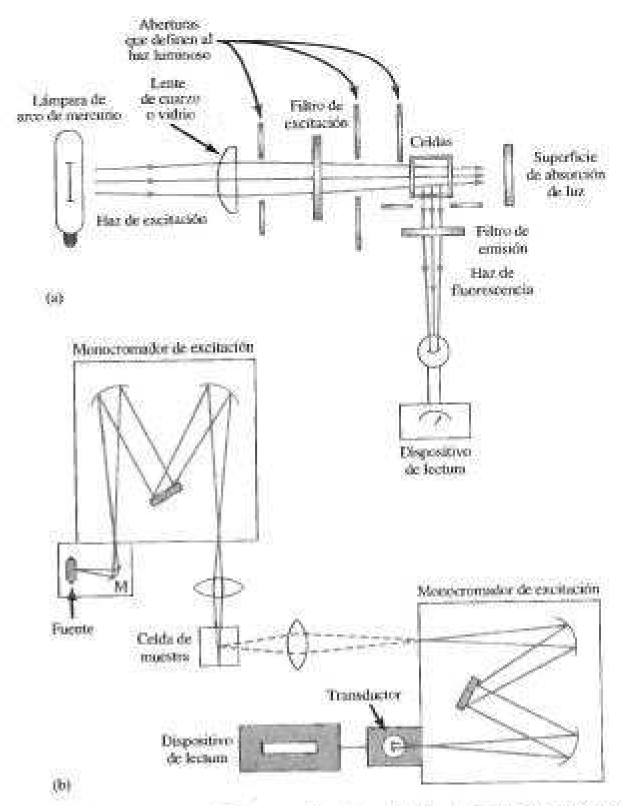


Figura 27.8. Instrumentos de fluorescencia típicos. (a) Se muestra un fluorímetro de filtro. Observe que la emisión se mide en ángulo recto a la fuente de la lámpara de arco de mercurio. Como la radiación fluorescente se emite en todas las direcciones, la geometría de 90° evita que el detector vea la fuente. (b) El espectrofluorímetro utiliza dos monocromadores de rejilla y observa la emisión en ángulo recto. Los dos monocromadores permiten el barrido de los espectros de excitación (la longitud de onda de excitación se barre a una longitud de onda de emisión fija), espectros de emisión (la longitud de onda de emisión se barre a una longitud de onda de excitación fija) o espectros sincronizados (ambas longitudes de onda se barren con un ajuste de longitud de onda fijo entre los dos monocromadores).

espectrofluorímetros rectificadores a los instrumentos que corrigen la distribución espectral de la fuente.

Las fuentes de fluorescencia suelen ser más potentes que las que se utilizan en absorción. En fluorescencia, la energía radiante emitida es directamente proporcional a la intensidad de la fuente (Ecuación 27.5), mientras que la absorbancia prácticamente es independiente de tal intensidad, ya que es proporcional al cociente de las energías de radiación como se muestra en la Ecuación 27.7:

$$c = kA = k \log\left(\frac{P_0}{P}\right) \tag{27.7}$$

Como resultado de esas diferencias en la dependencia respecto de la intensidad de la fuente, los métodos de fluorescencia son en general de uno a tres órdenes de magnitud más sensibles que los basados en la absorción. Las lámpara de arcos de mercurio, xenón y xenón-mercurio, así como los láseres, son fuentes de fluorescencia habituales. Los monocromadores y transductores suelen ser similares a los usados en espectrofotómetros de absorción, salvo que los espectrofluorímetros de alta sensibilidad invariablemente utilizan fotomultiplicadores. Los fluorímetros y espectrofotómetros varían mucho en su grado de refinamiento, características de funcionamiento y coste, al igual que los espectrofotómetros de absorción. En general, los instrumentos de fluorescencia son más costosos que los de absorción a igual calidad.

◀ Los métodos de fluorescencia son de 10 a 1000 veces más sensibles que los de absorción.

27D APLICACIONES DE LOS MÉTODOS DE FLUORESCENCIA

La espectroscopia de fluorescencia no se considera una herramienta de análisis cualitativo o estructural importante, ya que es frecuente que moléculas con pequeñas diferencias estructurales tengan espectros fluorescentes similares. Además, las bandas de fluorescencia en solución son relativamente amplias a la temperatura ambiental. Sin embargo, la fluorescencia ha resultado valiosa en la identificación de derrames petroleros. La fuente de los hidrocarburos vertidos se puede conocer comparando el espectro de emisión de fluorescencia de la muestra derramada con el de la presunta fuente. La estructura de vibración de los hidrocarburos policíclicos del petróleo posibilita tal identificación.

Los métodos de fluorescencia se utilizan para el estudio de los equilibrios químicos y de su cinética, al igual que la espectrofotometría de absorción, siendo posible la evaluación de reacciones químicas en concentraciones más bajas, dada la mayor sensibilidad de los métodos de fluorescencia. En muchos casos, en los que por lo general no es viable el estudio con la emisión de fluorescencia, pueden enlazarse sondas o marcadores fluorescentes de manera covalente en posiciones específicas de las moléculas, como las proteínas, lo que hace que se puedan detectar por fluorescencia. Estos marcadores pueden emplearse para obtener información relativa a los procesos de transferencia de energía, polaridad de la proteína y distancias entre posiciones reactivas (por ejemplo, véase el Recuadro 27.1).

RECUADRO 27.1

Empleo de las sondas de fluorescencia en neurobiología: estudio del cerebro

Los indicadores fluorescentes se han utilizado ampliamente para estudiar fenómenos biológicos en el interior de las células. Una prueba particularmente interesante es la denominada sonda iónica, que cambia su espectro de exci-

(continúa)

tación o emisión cuando se une a iones específicos, como Ca^{2+} o Na^{+}. Estos indicadores sirven para registrar fenómenos que ocurren en distintas partes de las neuronas o vigilar simultáneamente la actividad de un conjunto de neuronas. Por ejemplo, en neurobiología se ha utilizado el colorante Fura-2 para controlar las concentraciones intracelulares de calcio libre después de la estimulación eléctrica o farmacológica. Al vigilar los cambios de fluorescencia con el tiempo en lugares específicos de las neuronas, los investigadores pueden determinar cuándo y dónde ocurren fenómenos eléctricos en función del calcio. Un tipo de células estudiado son las neuronas de Purkinje, del cerebelo, uno de los tipos celulares mayores del sistema nervioso central. Cuando se carga el indicador fluorescente Fura-2 en estas células, se pueden ver cambios repentinos en la fluorescencia que corresponden a los potenciales de acción del calcio individuales. Los cambios se correlacionan con lugares específicos de la célula mediante técnicas de imagen de fluorescencia. La Figura 27R.1 muestra la imagen fluorescente a la derecha, junto con los tránsitos de fluorescencia, los cuales se registran como cambios de la fluorescencia relativos a la fluorescencia base estable, $\Delta F/F$, y se correlacionan con las espigas de potenciales de acción del sodio. La interpretación de estas imágenes puede tener implicaciones de importancia en la comprensión de los mecanismos de la actividad sináptica.

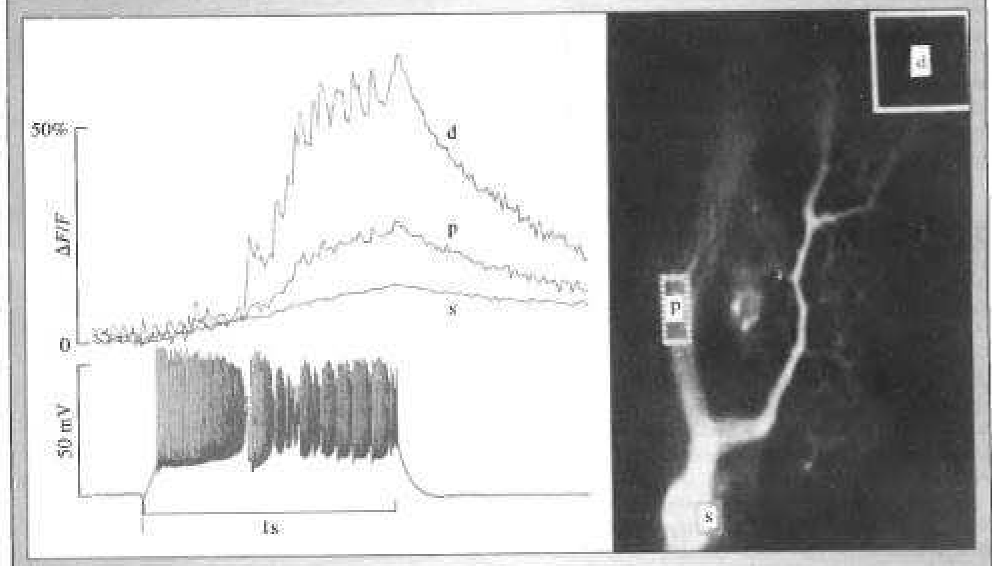


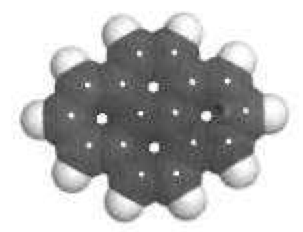
Figura 27R.1. Aumentos transitorios de calcio en una célula de Purkinje del cerebelo. La imagen de la derecha corresponde a la célula llena de un colorante fluorescente que responde a la concentración de calcio. Los tránsitos fluorescentes se muestran en la parte izquierda superior y están registrados en las áreas d, p y s de la célula. Los de la región d corresponden a la zona de las dendritas. Las señales específicas del calcio pueden correlacionarse con los potenciales de acción que se muestran en la parte izquierda inferior. (Tomado de V. Lev-Ram, H. Mikayawa, N. Lasser-Ross y W. N. Ross, *J. Neurophysiol.*, **1992**, 68, 1170. Con autorización de American Physiological Society.)

Se han desarrollado métodos de fluorescencia cuantitativa para especies inorgánicas, orgánicas y bioquímicas. Los de fluorescencia inorgánica pueden dividirse en dos clases: los directos, basados en la reacción del analito con un agente de complejación para formar un complejo fluorescente, y los indirectos, que dependen de la desactivación de la fluorescencia, también llamada **quenching**, como resultado de la interacción del analito con un reactivo fluorescente. Estos últimos se utilizan principalmente en la determinación de aniones y oxígeno en disolución. En la Figura 27.9 se muestran algunos reactivos fluorescentes para cationes.

La relajación no radiante de los quelatos de metales de transición es tan eficiente que estas especies pocas veces muestran fluorescencia. Vale la pena resaltar que muchos metales de transición absorben en las regiones UV o visible, no así los iones metálicos que no son de transición. Por esta causa, los métodos de fluorescencia se consideran complementarios a los de absorción en la determinación de cationes.

El número de aplicaciones de los métodos de fluorescencia en problemas orgánicos y bioquímicos es impresionante. Entre los tipos de compuestos que pueden determinarse por fluorescencia están los aminoácidos, proteínas, coenzimas, vitaminas, ácidos nucleicos, alcaloides, porfirinas, esteroides, flavonoides y numerosos metabolitos[1]. Dada su sensibilidad, la fluorescencia se utiliza ampliamente como técnica de detección en métodos de cromatografía líquida (véase el Capítulo 32), de análisis en flujo y de electroforesis. Además de las técnicas basadas en medidas de la intensidad de fluorescencia, existen numerosos métodos que se fundamentan en la cuantificación del tiempo de vida de la fluorescencia. Se han desarrollado varios instrumentos que captan imágenes microscópicas de determinadas especies de acuerdo con la duración de la fluorescencia[2].

◀ Algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos característicos de los derrames petroleros son el criseno, perileno, pireno, fluoreno y 1,2-benzofluoreno. Muchos de estos compuestos son carcinógenos.



Modelo molecular del pireno.

27D.1. Métodos para especies inorgánicas

Los reactivos fluorimétricos con más éxito en la determinación de cationes son compuestos aromáticos con dos o más grupos funcionales donadores que forman quelatos con el ion metálico. Un ejemplo característico es la 8-hidroxiquinoleína, cuya estructura se detalla en la Sección 12D.3. Algunos otros y sus aplicaciones se enumeran en la Tabla 27.2. En el caso de muchos de estos reactivos, el catión se extrae en una disolución del reactivo en un disolvente orgánico inmiscible, como el cloroformo, y así se mide la fluorescencia de la solución orgánica. Véase un resumen más completo de los métodos fluorimétricos para sustancias inorgánicas en el manual de Dean[3].

La relajación no radiante de los quelatos de metales de transición es tan eficiente que estas especies pocas veces emiten fluorescencia. Observe que muchos de esos metales absorben en las regiones ultravioleta o visible, al contrario que los metales que no son de transición. Por ello, es frecuente que la fluorimetría sea complemento de la espectrofotometría como método para la determinación de cationes.

8-hidroxiquinoleína (reactivo para Al, Be, y otros iones metálicos)

granate de alizarina R (reactivo para Al, F^-)

flavanol (reactivo para Zr y Sn)

benzoína (reactivo para B, Zn, Ge y Si)

Figura 27.9. Algunos agentes quelantes fluorimétricos para cationes metálicos. El granate de alizarina R permite detectar Al^{3+} en niveles de apenas 0,007 μg/ml. La detección de F^- con el mismo agente se basa en la desactivación de la fluorescencia del complejo que forma este quelatante con Al^{3+}. El flavanol sirve para detectar Sn^{4+} en niveles de hasta 0,1 μg/ml.

27D.2. Métodos para especies orgánicas y bioquímicas

El número de aplicaciones de los métodos fluorimétricos a problemas orgánicos es muy elevado. Dean resume los más importantes en una tabla[4]. Incluye más de 200 entradas bajo el encabezamiento de espectroscopia fluorescente de algunos compuestos orgánicos, entre ellos sustancias tan diversas como la adenina, ácido antranílico, hidrocarburos policíclicos aromáticos, cisteína, guanina, isoniazida, naftoles, los gases sarin y tabun, proteínas, ácido salicílico, eskatol, triptófano, ácido úrico y warfarina. También se enumeran muchos agentes medicinales que pueden determinarse por fluorometría, como la adrenalina, morfina, penicilina, fenobarbital, procaína, reserpina y dietilamida del ácido lisérgico (LSD). Es indudable que la apli-

[1] Véase como ejemplo, O.S. Wolfbeis, en *Molecular Luminescence Spectroscopy: Methods & Applications (Part I*, cap. 3, S.G. Schulman (ed). Nueva York: Wiley-Interscience, 1985.

[2] Véase J. R. Lakowicz, H. Szmacinski, K. Nowaczyk, K. Berndt y M. L. Johnson, en *Fluorescence Spectroscopy: New Methods and Applications*, Cap. 10, O.S. Wolfbeis (ed.). Berlín: Springer-Verlag, 1993.

[3] J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, pp. 5.60-5.62, Nueva York, McGraw-Hill, 1995.

[4] J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, pp. 5.60-5.62, Nueva York, McGraw-Hill, 1995.

TABLA 27.2

Métodos fluorimétricos para especies inorgánicas*

Ion	Reactivo	Longitud de onda (nm)		Sensibilidad	Interferencia
		Absorción	Fluorescencia	(μg/mL)	
Al^{3+}	Granate de alizarina R	470	500	10.007	Be, Co, Cr, Cu, F^-, NO_3^-, Ni, PO_4^{3-}, Th, Zr
F^-	Complejo de Al con el granate de alizarina (desactivación de la fluorescencia)	470	500	0.001	Be, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, PO_4^{3-}, Th, Zr
$B_4O_7^{2-}$	Benzoína	370	450	0.04	Be, Sb
Cd^{2+}	2-(*o*-Hydroxifenil)-benzoxazol	365	Azul	2	NH_3
Li^+	8-Hidroxiquinoleína	370	580	0.2	Mg
Sn^{4+}	Flavanol	400	470	0.1	F^-, PO_4^{3-}, Zr
Zn^{2+}	Benzoína	—	Verde	10	B, Be, Sb, iones coloreados

* Tomado de J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Nueva York, McGraw-Hill, 1995, pp. 5.60-5.62.

cación más importante de la fluorimetría corresponde al análisis de productos alimenticios, sustancias farmacéuticas, muestras clínicas y productos naturales. Su sensibilidad y selectividad hacen que sea una herramienta particularmente valiosa en esos campos. Son numerosos los compuestos de importancia fisiológica que pueden emitir fluorescencia.

27E ESPECTROSCOPIA DE FOSFORESCENCIA MOLECULAR

La fosforescencia es un fenómeno de fotoluminiscencia muy similar a la fluorescencia. Entender la distinción entre esos dos fenómenos requiere comprender los espines de los electrones y la diferencia entre los **estados singlete** y **triplete**. Las moléculas que normalmente son radicales libres existen en el estado fundamental, con sus espines electrónicos pareados. Se dice que es un *estado singlete* el estado electrónico molecular en el que todos los espines electrónicos están pareados. Por otra parte, el estado fundamental de un radical libre es un **estado de doblete**, ya que el electrón no apareado puede tomar dos orientaciones en un campo magnético.

Cuando uno de los electrones de un par en una molécula se excita a un nivel de energía superior, puede producirse un estado de singlete o de *triplete*. En el primero, el espín del electrón excitado todavía se encuentra opuesto al del electrón remanente no excitado. Sin embargo, en el estado de triplete los espines de los dos electrones dejan de estar emparejados y son paralelos. Estos estados pueden representarse como en la Figura 27.10. El estado de triplete excitado tiene menos energía que el estado excitado de singlete correspondiente.

La fluorescencia de moléculas implica una transición desde un estado excitado de singlete hasta el fundamental de singlete. Esta transición es muy probable, por tanto la vida media de un estado excitado de singlete es muy breve (10^{-5} s o menos). Por otra parte, la fosforescencia molecular implica una transición de un estado de triplete excitado al estado fundamental de singlete. Esta transición produce un cambio en el espín del electrón, por lo que es mucho menos probable. Por consiguiente, el estado de triplete tiene una vida media mucho más larga (habitualmente, 10^{-4} a 10^4 s). Por ejemplo, la capa de fósforo sólido que recubre la pantalla de un tubo de rayos catódicos es la causa de que pueda observarse la actividad del haz de electrones en muchos osciloscopios, televisores y monitores de computador.

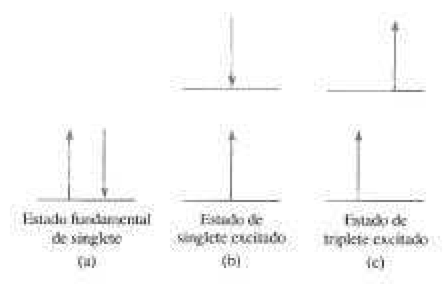
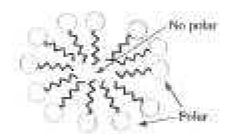


Figura 27.10. Estados del espín electrónico de las moléculas. (a) Estado fundamental electrónico. En el estado fundamental o de energía más baja, los espines siempre están apareados y se dice que es un estado de singlete. (b) y (c) Estados electrónicos excitados. Si los espines permanecen pareados, la molécula se encuentra en un estado de singlete excitado (b), y si no están apareados, en un estado de triplete excitado (c).

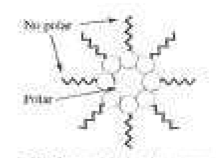
La larga vida media de la fosforescencia también es una de sus desventajas. Es posible que procesos no radiantes compitan con la fosforescencia y desactiven el estado excitado. Así pues, la eficiencia del proceso de fosforescencia y la intensidad de fosforescencia misma son relativamente bajas. A fin de aumentar esa eficiencia, es común observar la fosforescencia a temperaturas bajas y en medios rígidos, como el vidrio. Sin embargo, desde hace algunos años, la fosforescencia a temperatura ambiente se utiliza como técnica común. En esta técnica, la molécula se adsorbe sobre una superficie sólida o se la incluye en una cavidad molecular (micela o cavidad de ciclodextrina), la cual protege al frágil estado de triplete.

◀ En la fosforescencia a la temperatura ambiente, el estado de triplete del analito puede protegerse al incorporarlo en un agregado de tensoactivo, llamado micela. En soluciones acuosas, el agregado tiene una cubierta no polar, a causa del rechazo de los grupos de cabeza polares. Ocurre lo opuesto en los solventes no polares.

A causa de su débil intensidad, la fosforescencia es una técnica de menos aplicaciones con respecto a la fluorescencia. Sin embargo, la fosforimetría ha servido para la determinación de distintas especies orgánicas y bioquímicas, como los ácidos nucleicos, aminoácidos, pirina, pirimidina, enzimas, hidrocarburos policíclicos y plaguicidas. Muchos compuestos farmacéuticos producen señales fosforescentes cuantificables. La instrumentación para la fosforescencia también es algo más compleja que la dispuesta para la fluorescencia. En general, los instrumentos de fosforescencia permiten discriminarla de la fluorescencia al postergar su medida hasta que la fluorescencia decae casi a cero. Muchos instrumentos de fluorescencia tienen incluidos los denominados **fosforoscopios**, que permiten que estos mismos instrumentos puedan ser utilizados para medidas de fosforescencia.



Micela en un disolvente acuoso



Micela en un disolvente no acuoso

Estructura de las micelas.

27F MÉTODOS DE QUIMIOLUMINISCENCIA

La quimioluminiscencia se produce cuando una reacción química genera una molécula excitada electrónicamente, la cual emite luz conforme regresa al estado fundamental. Las reacciones de quimioluminiscencia ocurren en diversos sistemas biológicos, donde el proceso suele denominarse **bioluminiscencia**. Entre los ejemplos de esta última se incluyen las luciérnagas, ciertas medusas, bacterias, protozoos y crustáceos.

La sencillez de instrumentación es una de las características más atractivas de la quimioluminiscencia para aplicaciones analíticas. No se necesita una fuente externa de radiación para fines de excitación, de modo que el instrumento consistiría sólo en un vaso de reacción y un tubo fotomultiplicador. En general, tampoco se requiere un dispositivo de selección de longitud de onda, ya que la única fuente de radiación es la reacción química.

◀ La luciérnaga produce luz por el fenómeno de **bioluminiscencia**. Las luces de diversas especies de luciérnagas parpadean con diferentes ciclos. Estos animales se aparean sólo con miembros de su propia especie. La reacción de bioluminiscencia familiar ocurre cuando la luciérnaga busca aparearse.

▶ Diversos analizadores comerciales para la determinación de gases se basan en la quimioluminiscencia. El óxido nítrico (NO) puede determinarse por reacción con el ozono (O_3). La reacción convierte el NO en NO_2 excitado, con la consiguiente emisión de luz.

Los métodos de quimioluminiscencia se caracterizan por su alta sensibilidad. Los límites de detección suelen variar de partes por millón a partes por billón o menos. Las aplicaciones abarcan la determinación de gases, como los óxidos de nitrógeno, ozono y compuestos de azufre; determinación de especies inorgánicas, como el peróxido de hidrógeno y algunos iones metálicos, y técnicas de inmunoensayo, ensayos de sondas de DNA y métodos de reacción en cadena de polimerasa[5].

TAREA EN LA RED

Utilice el navegador para conectarse con **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, elija Web Works. Localice la sección del Capítulo 27 y haga clic en el vínculo con el National Reference Spectrofluorimeter del UK National Physical Laboratory. El instrumento corresponde a uno que utiliza un monocromador de barrido para excitación. ¿Qué utiliza para la emisión? ¿Cuál es la ventaja de dicha estructura? ¿A qué ángulo, respecto de la radiación incidente, se recoge la emisión de la muestra? ¿Cuál es la resolución del detector en nanómetros por elemento? ¿Con qué fines se emplea este espectrofluorímetro? Utilice Google para encontrar otros espectrofotómetros en Internet y compare sus especificaciones y características con el instrumento anteriormente mencionado.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

27.1. Defina o describa brevemente:
- *(a) fluorescencia de resonancia.
- (b) relajación vibracional.
- *(c) conversión interna.
- (d) fluorescencia.
- (e) desplazamiento de Stokes.
- (f) rendimiento cuántico.
- *(g) autodesactivación de fluorescencia.

27.2. ¿Por qué la espectrofluorimetría es potencialmente más sensible que la espectrofotometría?

27.3. En cada uno de los pares siguientes, ¿en qué compuesto esperaría un mayor rendimiento cuántico de fluorescencia?

*(a)

fenolftaleína

fluoresceína

(b)

o,o'-dihidroxiazobenceno

bis(*o*-hidroxifenil) hidrazina

[5] Véase por ejemplo, T. A. Nieman, en *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Cap. 27, F. A. Settle (ed.). Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997.

27.4. ¿Por qué algunos compuestos absorbentes muestran fluorescencia, y otros no?

***27.5.** Describa las características generales de los compuestos orgánicos que emiten fluorescencia.

27.6. Explique por qué la fluorescencia molecular suele ocurrir a longitud de onda más larga que la radiación excitante.

27.7. Describa los componentes de un fluorímetro.

***27.8.** ¿Por qué muchos instrumentos de fluorescencia tienen diseño de doble haz?

27.9. ¿Por qué los fluorímetros suelen ser más útiles que los espectrofluorímetros en el análisis cuantitativo?

27.10. La forma reducida del dinucleótido de nicotinamida y adenina (NADH) es una coenzima importante y muy fluorescente. Tiene un máximo de absorción de 340 nm y un máximo de emisión a 465 nm. Las soluciones patrón de esta sustancia generan las siguientes intensidades de fluorescencia:

Concentración de NADH (μmol/L)	Intensidad relativa
0.100	2.24
0.200	4.52
0.300	6.63
0.400	9.01
0.500	10.94
0.600	13.71
0.700	15.49
0.800	17.91

(a) Elabore una hoja de cálculo y utilízela para trazar una curva de calibración del NADH.

*(b) Determine la pendiente e intersección por mínimos cuadrados para la gráfica del apartado anterior.

(c) Calcule la desviación estándar de la pendiente y la que corresponde a la regresión de la curva.

*(d) Una solución desconocida tiene fluorescencia relativa de 12.16. Utilice la hoja de cálculo para determinar la concentración de NADH.

*(e) Calcule la desviación estándar relativa del resultado del apartado anterior.

(f) Determine la desviación estándar relativa del resultado del apartado (d) si el valor de 12.16 es la media de tres medidas.

27.11. Los siguientes volúmenes: de 0.00, 1.00, 4.00, 7.00 y 11.00 de una solución que contiene 1.10 ppm de Zn^{2+} se vierten con pipeta en embudos de decantación por separado, cada uno de los cuales contiene 5.00 mL de una solución de zinc desconocida. Cada uno se extrae con tres alícuotas de 5 mL de CCl_4 que contiene un exceso de 8-hidroxiquinoleína. Los extractos se diluyen hasta 25.0 mL y se mide su fluorescencia con un fluorímetro. Se obtienen los siguientes resultados:

Volumen estándar de Zn^{2+} (mL)	Lectura del fluorímetro
0.000	6.12
4.00	11.16
8.00	15.68
12.00	20.64

(a) Elabore una curva de trabajo de los datos.

(b) Calcule la ecuación lineal por mínimos cuadrados.

(c) Calcule la desviación estándar de la pendiente y la desviación estándar de la regresión.

(d) Calcule la concentración de zinc en la muestra.

(e) Calcule la desviación estándar del resultado del apartado anterior.

***27.12.** La quinina de una pastilla antimalaria de 1.664 g se disuelve en 0.10 M HCl hasta obtener 500 mL de solución. Posteriormente, se diluye una alícuota de 15.00 mL hasta 100.0 mL con el ácido. La intensidad de la fluorescencia de la muestra diluida a 347.5 nm proporciona una lectura de 288 en una escala arbitraria. Una solución patrón de 100 ppm de quinina tiene lectura de 180 cuando se mide en condiciones idénticas a las de la muestra diluida. Calcule la masa en miligramos de quinina en la tableta.

27.13. La determinación del Problema 27.12 se modifica para utilizar el método de adiciones de estándar. Al igual que antes, se diluye una tableta, en este caso de 2.196 g, en 0.10 M HCl hasta 1.000 L. La dilución de una alícuota de 20.00 mL hasta 100 mL proporciona una solución con lectura de 540 a 347.5 nm. Una segunda alícuota de 20.00 mL se mezcla con 10.0 mL de una solución de quinina de 50 ppm antes de su dilución a 100 mL. La intensidad de fluorescencia de esta solución es de 600. Calcule la concentración de quinina en la tableta, en partes por millón.

27.14. **Problema desafío.** Los volúmenes de una solución patrón de 10.0 ppb de F^- que se agregan a cuatro alícuotas de 10.00 de una muestra de agua son 0.00, 1.00, 2.00 y 3.00 mL. Se añaden exactamente 5.00 mL de una solución que contiene un exceso del complejo muy absorbente de Al-granate de alizarina R ácido a cada una de las cuatro soluciones, que después se diluyen a 50.0 mL. Se registra a continuación la intensidad de fluorescencia de las cuatro soluciones.

V_s (mL)	Lectura del medidor
0.00	68.2
1.00	55.3
2.00	41.3
3.00	28.8

(a) Explique los aspectos químicos del método analítico.
(b) Elabore una gráfica de los datos.
(c) Utilice el hecho de que la fluorescencia disminuye con las cantidades crecientes de patrón F^- con el fin de obtener una relación como la de la Ecuación 26.1 para adiciones múltiples de estándar. Utilice esa relación para obtener una ecuación para la concentración desconocida c_x, según la pendiente e intersección de las gráficas de adiciones de estándar, de manera similar a la Ecuación 26.2.
(d) Utilice los mínimos cuadrados para encontrar la ecuación de la línea que representa la disminución de la fluorescencia frente al volumen de patrón de fluoruro V_s.
(e) Calcule la desviación estándar de la pendiente y ordenada en el origen.
(f) Calcule la concentración de F^- de la muestra en partes por billón (ppb).
(g) Calcule la desviación estándar del resultado del párrafo anterior.

CAPÍTULO 28

Espectrometría atómica

La contaminación del agua sigue siendo un problema grave en Estados Unidos y otros países industrializados. La fotografía adjunta muestra el terreno que queda después de la actividad minera en el condado Belmont, en Ohio. Los estanques de la fotografía están contaminados con desechos químicos. El gran estanque mostrado a la derecha del centro contiene ácido sulfúrico. Los otros, pequeños, contienen manganeso y cadmio. Los metales traza en muestras de agua contaminada suelen determinarse con una técnica multielemental como la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente o la espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente. Ambos métodos son tema de este capítulo.



Los métodos de espectroscopia atómica se utilizan en la determinación cualitativa y cuantitativa de más de 70 elementos. Es habitual que permitan detectar partes por millón o por billón y en algunos casos incluso menores concentraciones. Los métodos espectroscópicos atómicos son además rápidos, convenientes y, generalmente, de alta selectividad. Se dividen en dos grupos, ***espectrometría atómica óptica***[1] *y* ***espectrometría de masa atómica***[2].

La determinación espectroscópica de especies atómicas sólo puede efectuarse en un medio gaseoso, donde están muy separados entre sí los átomos o iones elementales, como Fe^{+}, Mg^{+} o Al^{+}. Por consiguiente, el primer paso en todo procedimiento de espectroscopia atómica es la ***atomización****, proceso en el que una muestra se volatiliza y descompone de manera que se produzcan átomos e iones en fase gaseosa. La eficacia y reproducibilidad de la etapa de atomización puede influir mucho en la sensibilidad, precisión y exactitud del método. En pocas palabras, la atomización es un paso crítico en la espectroscopia atómica.*

La **atomización** es un proceso en el que una muestra se convierte en átomos o iones elementales en fase gaseosa.

Como se muestra en la Tabla 28.1, son varios los métodos que se emplean para atomizar muestras en estudios de espectroscopia atómica. Los plasmas acoplados inductivamente, llamas y atomizadores electrotérmicos son los más utilizados, y se consideran en este capítulo, junto con los plasmas de corriente continua. Las llamas y atomizadores electrotérmicos se utilizan mucho en la espectrometría de absorción atómica, y los plasmas acoplados inductivamente en la espectrometría de masa atómica y de emisión óptica.

---

[1] Las referencias sobre la teoría y aplicaciones de la espectroscopia atómica óptica incluyen a Jose A. C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*. Weinheim: Cambridge: Wiley-VCH, 2002; L. H. J. Lajunen, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992; J. D. Ingle Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Capítulos 7-11. Upper Saddle Rive, NJ: Prentice-Hall, 1988.

[2] Las referencias respecto a la espectrometría de masa atómica comprenden *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, A. Montaser (ed.). Nueva York: Wiley, 1998; H. E. Taylor, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: Practices and Techniques*. San Diego: Academic Press, 2000.

TABLA 28.1
Clasificación de los métodos de espectroscopia atómica

Método de atomización	Temperatura de atomización característica (°C)	Tipos de espectroscopia	Nombre común y sigla
Plasma acoplado inductivamente	6000-8000	Emisión	Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)
		Masa	Espectrometría de masa de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)
Llama	1700-3150	Absorción	Espectroscopia de absorción atómica (AAS)
		Emisión	Espectroscopia de emisión atómica (AES)
		Fluorescencia	Espectroscopia de fluorescencia atómica (AFS)
Electrotérmico	1200-3000	Absorción	AAS electrotérmica
		Fluorescencia	AFS electrotérmica
Plasma de corriente continua	5000-10 000	Emisión	Espectroscopia de plasma de corriente continua DC, DCP
Arco eléctrico	3000-8000	Emisión	Espectroscopia de emisión de fuente de arco
Chispa eléctrica	Varía con el tiempo y la posición	Emisión	Espectroscopia de emisión de fuente de chispa
		Masa	Espectroscopia de masa de fuente de chispa

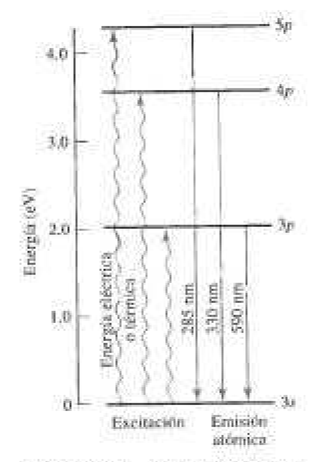


Figura 28.1. Origen de tres líneas de emisión del sodio.

► Los orbitales atómicos *p* se dividen en dos niveles de energía que se diferencian levemente en su energía. Esta diferencia es tan pequeña que los espectros de emisión se observan como una sola línea, como ilustra la Figura 28.1. En caso de utilizar un espectrómetro de muy alta resolución, cada línea aparece como dos líneas estrechamente espaciadas, llamadas **doblete**.

28A ORIGEN DEL ESPECTRO ATÓMICO

Una vez convertida la muestra en átomos gaseosos o iones elementales son diversos los tipos de espectroscopia que pueden utilizarse. En este capítulo se consideran los métodos de espectrometría de masas y espectrometría óptica.

28A.1. Origen de los espectros ópticos

Los átomos o iones en fase gaseosa no tienen estados de energía migratoria o rotacional, lo que significa que sólo ocurren transiciones electrónicas. Así pues, los espectros de emisión atómica, absorción y fluorescencia se componen de un número limitado de **líneas espectrales** bien definidas.

Espectros de emisión

En la espectroscopia de emisión atómica, los átomos de analitos se excitan mediante energía externa en forma de calor o energía eléctrica, como se ilustra en la Figura 24.4. Es habitual que la energía provenga de un plasma, llama, descarga a baja presión o láser de alta energía. La Figura 28.1 es un diagrama parcial de niveles de energía para el sodio atómico, en el cual se muestra la fuente de tres de las líneas de emisión más pronunciadas. Antes de aplicar la fuente externa de energía, los átomos de sodio se encuentran en el nivel de energía más bajo o **estado fundamental**. La energía aplicada hace que pasen momentáneamente a un nivel de mayor energía o **estado excitado**. En el caso de los átomos de sodio en estado fundamental, los electrones monovalentes están en el orbital 3*s*. La energía externa promueve los electrones exteriores de sus orbitales 3*s* del estado fundamental a los orbitales de estado excitado 3*p*, 4*p* o 5*p*. Después de unos cuantos nanosegundos, los átomos excitados se relajan al estado fundamental y ceden su energía en forma de fotones o radiación visible o ultravioleta. La longitud de onda de la radiación emitida es, como se muestra en la parte derecha de la figura, de 590, 330 y 285 nm. Una transición desde o hacia el estado fundamental se denomina **transición de resonancia**, y la línea espectral resultante, **línea de resonancia**.

Espectros de absorción

En la espectroscopia de absorción atómica, una fuente de radiación externa se aplica al vapor del analito, como se muestra en la Figura 24.5. Si dicha fuente es de la frecuencia (longitud de onda) apropiada, la absorben los átomos del analito y los promueve a estados excitados. La Figura 28.2a muestra varias líneas de absorción del vapor de sodio. La fuente de estas líneas espectrales se indica con el diagrama de energía parcial de la Figura 28.2b. Aquí, la absorción de radiación a 285, 330 y 590 nm excita al electrón externo único del sodio, de su nivel de energía $3s$ del estado fundamental a los orbitales excitados $3p$, $4p$ y $5p$, respectivamente. Después de unos cuantos nanosegundos, los átomos excitados se relajan a su estado fundamental mediante la transferencia del exceso de energía a otros átomos o moléculas del medio.

◄ Observe que la longitud de onda de las líneas de absorción y emisión del sodio son idénticas.

Los espectros de absorción y emisión del sodio son más bien sencillos y constan de unas cuantas líneas. En el caso de elementos con varios electrones externos que pueden excitarse, los espectros de absorción y emisión suelen ser mucho más complejos.

Espectros de fluorescencia

Al igual que en la absorción atómica, en la espectroscopia de fluorescencia atómica se utiliza una fuente externa, como se muestra en la Figura 24.6. Sin embargo, en vez de medir la energía radiante atenuada de fuente, se cuantifica la energía radiante de fluorescencia P_F, generalmente en ángulo recto con el haz de la fuente. Para estos experimentos, se debe evitar o discriminar la radiación de fuente dispersa. La fluorescencia atómica frecuentemente se mide a la misma longitud de onda que la radiación de la fuente, en cuyo caso se denomina **fluorescencia de resonancia**.

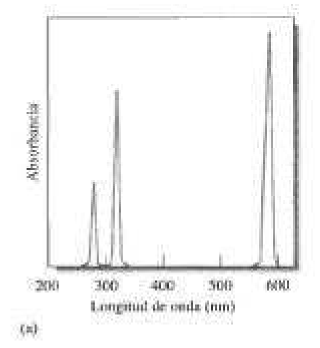
Anchura de la líneas espectrales atómicas

Las líneas espectrales atómicas tienen una anchura definida. El ancho de las líneas observadas viene determinado no por el sistema atómico sino por las propiedades del espectrómetro. Es posible medir la anchura real de las líneas espectrales con los espectrómetros de muy alta resolución o con interferómetros. Son varios los factores que contribuyen a la anchura de las líneas espectrales atómicas.

Ensanchamiento natural La anchura natural de una línea espectral atómica se determina según la vida del estado excitado y el principio de incertidumbre de Heisenberg. Cuanto más breve sea el tiempo de vida, tanto más ancha será la línea, y viceversa. El tiempo de vida radiante característica de los átomos es del orden de 10^{-8} s, lo que produce un ancho de línea natural de unos 10^{-5} nm.

Ensanchamiento por colisiones Las colisiones entre átomos y moléculas en fase gaseosa produce la desactivación del estado excitado y, por tanto, el ensanchamiento de la línea espectral. La magnitud del ensanchamiento aumenta con la concentración (presión) de las partículas en colisión. Como resultado, el ensanchamiento por colisiones a veces se denomina **ensanchamiento por presión**. Es un fenómeno que aumenta al aumentar la temperatura y que depende mucho del medio gaseoso. En el caso de átomos de Na en llamas, este ensanchamiento puede ser de hasta de 3×10^{-3} nm. En medios energéticos, el ensanchamiento por colisión es mucho mayor que el ensanchamiento natural.

Ensanchamiento Doppler Este fenómeno resulta del movimiento rápido de los átomos cuando emiten o absorben radiación. Los átomos que se mueven hacia el detector emiten longitudes de onda un poco más cortas que las emitidas por átomos que se mueven en ángulo recto al detector. Esta diferencia es una manifestación del fenómeno bien conocido denominado desplazamiento Doppler; el efecto se invierte con los átomos que se alejan del detector. El efecto neto es de aumento en la anchura de la línea



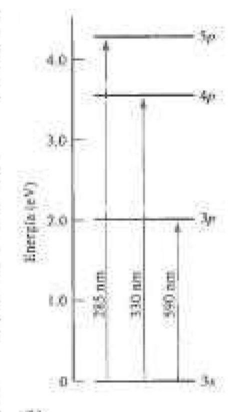


Figura 28.2. (a) Espectro parcial de absorción del vapor de sodio. (b) Transiciones electrónicas a las que se deben las líneas de absorción en (a).

Figura 28.3. Causa del ensanchamiento Doppler. (a) Cuando un átomo se mueve hacia un detector de fotones y emite radiación, el detector ve las crestas de ondas más frecuentemente y detecta radiación de mayor frecuencia. (b) Si el átomo se aleja del detector y emite radiación, el detector ve crestas menos frecuentes y detecta radiación de frecuencia más baja. El resultado en un medio energético es una distribución estadística de frecuencias y, por tanto, el ensanchamiento de las líneas espectrales.

de emisión, como se muestra en la Figura 28.3. Precisamente por la misma razón, el efecto Doppler también causa ensanchamiento de las líneas de absorción. Este tipo de ensanchamiento se vuelve más pronunciado a medida que aumenta la temperatura de la llama, dada la velocidad creciente de los átomos. El ensanchamiento Doppler puede ser un contribuyente importante en la anchura global de línea. En el caso del Na, con la llama la anchura de línea Doppler es del orden de 4×10^{-3} a 5×10^{-3} nm.

► Tanto el ensanchamiento Doppler como el ensanchamiento por presión dependen de la temperatura.

28A.2. Espectros de masas

En la espectrometría de masas atómica, también llamada espectrometría de masas elemental, es deseable para la muestra obtener iones en fase gaseosa antes que átomos en fase gaseosa. En el caso de las fuentes de atomización energéticas, como los plasmas, una fracción considerable de los átomos producidos se ioniza, generalmente como iones monovalentes positivos. Los iones de masa atómica distinta se separan en un dispositivo, llamado **analizador de masas**, para producir el espectro de masas. La separación se basa en la **proporción masa/carga** de la especie iónica. Los iones producidos en la espectrometría de masas atómica suelen ser monovalentes, de modo que la proporción masa/carga en ocasiones se abrevia de manera conveniente al término masa. Es habitual que las masas atómicas se expresen en **unidades de masa atómica** (uma) o dalton (Da)[3]. Algunas fuentes de ionización, en particular las utilizadas en espectrometría de masas molecular, producen especies de cargas mayores, en cuyo caso es incorrecto referirse a la separación como basada en las masas. El espectro de masas es una gráfica del número de iones producidos frente a la relación masa/carga o, en el caso de iones monovalentes, frente a la masa, como se muestra en la Figura 28.4.

[3] La uma o Da se define como $^1/_{12}$ de la masa de un átomo neutral de $^{12}_{6}C$.

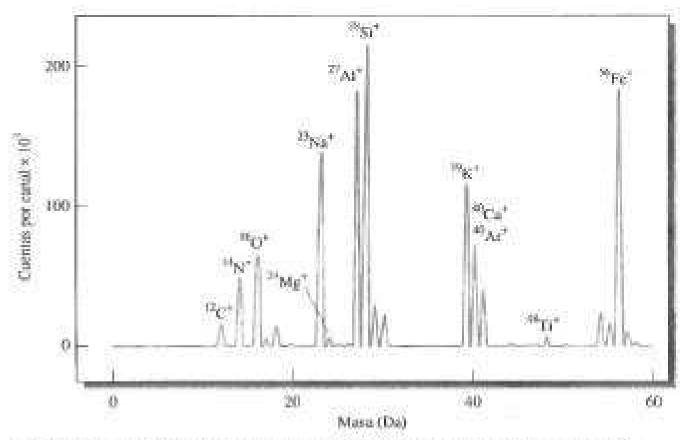


Figura 28.4. Espectro de masas de una muestra estándar de roca obtenida mediante ablación con láser/ICP-MS. Los componentes principales son (%) Na, 5.2; Mg, 0.21; Al, 6.1; Si, 26.3; K, 5.3; Ca, 1.4; Ti, 0.18, y Fe, 4.6. (Tomado de *Inorganic Mass Spectrometry*, F. Adams, R. Gijbek y R. Van Grieken (eds.), p. 297. Nueva York: Wiley, 1988. Esta información se utiliza con autorización de Wiley-Liss, Inc., filial de John Wiley & Sons, Inc.)

28B PRODUCCIÓN DE ÁTOMOS E IONES

En todas las técnicas de espectroscopia atómica, es imperativo atomizar la muestra, es decir, convertirla en átomos e iones en fase gaseosa. Las muestras suelen llegar al atomizador en disolución, si bien en ocasiones se utilizan gases y sólidos. Por lo tanto, el dispositivo de atomización debe efectuar la compleja tarea de convertir la especie del analito en átomos libres, iones elementales o ambos, en fase gaseosa.

28B.1. Sistemas de introducción de muestras

Los dispositivos de atomización son de dos clases, **atomizadores continuos** y **atomizadores discretos**. En los primeros, como los plasmas y llamas, las muestras se introducen de manera continua, mientras que en los segundos su introducción es discreta, con un dispositivo como una jeringa o un automuestreador. El atomizador discreto más empleado es el **atomizador electrotérmico**.

En la Figura 28.5 se muestran los métodos generales de introducción de muestras de solución en plasmas y llamas. La **nebulización** directa es la más empleada. En ella, el **nebulizador** introduce constantemente la muestra, en la forma de un fino rocío de microgotas, llamado **aerosol**. Esa introducción continua de muestras en un plasma o llama hace que se produzca una población de de átomos, moléculas e iones en estado estacionario. Cuando se recurre a la inyección en flujo o la cromatografía líquida, se nebuliza una cantidad de muestra que varía en el tiempo, lo que genera una población de vapor dependiente del tiempo. Los procesos complejos que deben ocurrir para que se produzcan átomos libres o iones elementales se detallan en la Figura 28.6.

Nebulizar significa convertir un líquido en un fino spray o neblina.

Un **aerosol** es una suspensión en un gas de partículas líquidas o sólidas finamente divididas.

Se introducen disoluciones de muestras discretas mediante transferencia de una alícuota de la muestra al atomizador. La nube de vapor que se genera con atomizadores electrotérmicos es transitoria, en virtud de la cantidad limitada de muestra disponible.

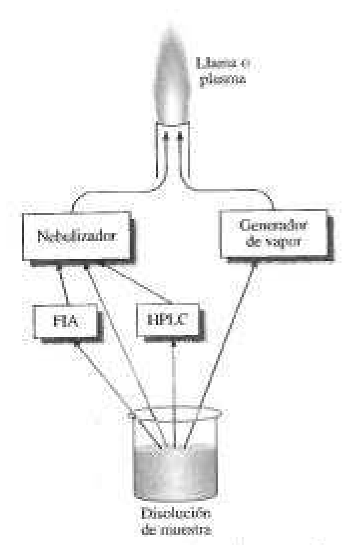


Figura 28.5. Métodos de introducción continua de muestras. Las muestras se introducen frecuentemente en plasmas o llamas mediante un nebulizador, que produce una niebla o spray. Su introducción puede ser directa en el nebulizador o por medio de la inyección en flujo (FIA) o cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). En algunos casos, las muestras se convierten por separado en vapor, mediante un generador de vapor, como un generador de hidruros o un vaporizador electrotérmico.

Las muestras sólidas se pueden introducir en plasmas mediante su vaporización con chispa eléctrica o un haz de láser. La volatilización con láser, frecuentemente denominada **ablación con láser**, se ha convertido en un método muy utilizado de introducción de muestras en plasmas acoplados inductivamente. En esta técnica, un haz de láser de alta potencia, generalmente un láser Nd:YAG o láser excimer, se dirige a una porción de la muestra sólida. Con el calor radiante se vaporiza la muestra. La columna de vapor producida se arrastra hacia el plasma con un gas transportador.

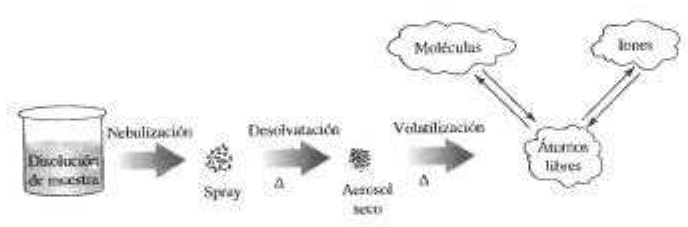


Figura 28.6. Procesos que conducen a átomos, moléculas e iones con la introducción de muestras continuas en un plasma o llama. La muestra en disolución se convierte en spray mediante el nebulizador. La temperatura alta de la llama o plasma hace que se evapore el disolvente, con lo que quedan partículas de aerosol seco. El calor adicional volatiliza esas partículas y produce especies atómicas, moleculares e iónicas. Es frecuente que las especies se encuentren en equilibrio, al menos en regiones localizadas.

28B.2. Fuentes de plasma

Los atomizadores de plasma, que empezaron a estar disponibles en el comercio a mediados de la década de 1970, tienen diversas ventajas en la espectroscopia atómica analítica[4]. La atomización con plasmas se ha utilizado en la espectrometría de emisión atómica, fluorescencia atómica y en la de masas atómicas.

Por definición, un **plasma** es una mezcla gaseosa conductora que posee una concentración significativa de cationes y electrones. En el plasma de argón empleado en espectroscopia atómica, los iones y electrones de argón son la principal especie conductora, si bien contribuyen también los cationes de la muestra. Los iones de argón formados en el plasma pueden absorber suficiente energía de la fuente externa como para mantener la temperatura en un nivel tal que la ionización adicional mantiene indefinidamente al plasma, con temperaturas hasta de 10 000 K.

Un **plasma** es un gas caliente y parcialmente ionizado. Tiene concentraciones relativamente altas de iones y electrones.

Son tres las fuentes de potencia utilizadas en la espectroscopia de plasma de argón. Una es la fuente de corriente continua que sostiene una corriente de varios amperios entre electrodos sumergidos en el plasma de argón. La otras dos son potentes generadores de radiofrecuencias y microondas, por las que fluye el argón. De estas tres fuentes, la de radiofrecuencias, o **plasma acoplado inductivamente** (ICP), ofrece mayores ventajas en cuanto a sensibilidad y ausencia de interferencias. Está disponible comercialmente con diversos fabricantes de instrumentos para emisión óptica y espectroscopia de masas. Una segunda fuente, la **fuente de plasma de corriente continua** (DCP), ha tenido cierto éxito comercial y posee las virtudes de su sencillez y bajo coste.

Plasma acoplado inductivamente

La Figura 28.7 es un esquema de una fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP). Consta de tres tubos concéntricos de cuarzo, a través de los cuales las corrientes de argón fluyen a un caudal total de 11-17 L/min. El diámetro del tubo más grande es de unos 2.5 cm. Alrededor de su extremo superior, se encuentra un serpentín de inducción enfriado por agua, alimentado con un generador de radiofrecuencias que puede producir alrededor de 2 kW de energía a 27 o 40 MHz. La ionización del argón en flujo se inicia con una chispa de un bobina Tesla. Los iones resultantes y los electrones acompañantes interactúan con el campo magnético fluctuante (denominado H en la Figura 28.7) producido por la bobina de inducción I. Esta interacción hace que los iones y electrones de la bobina fluyan en los trayectos anulares representados en la figura. El calentamiento óhmico es la consecuencia de su resistencia a dicho movimiento.

La temperatura del ICP es lo suficientemente alta para que se deba aislar térmicamente del cilindro de cuarzo. El aislamiento se logra al hacer que una corriente de argón fluya de manera tangencial por las paredes del tubo, como indican las flechas de la Figura 28.7. El flujo tangencial enfría el interior de la pared del tubo central y hace que el plasma se centre radialmente.

Si se observa el plasma en ángulo recto, como en la Figura 28.8a, se habla de **geometría de observación radial**. En instrumentos de ICP recientes, se incluye una **geometría de observación axial**, ilustrada en la Figura 28.8b, en la que se gira 90° la antorcha. Esta segunda geometría se utilizó mucho originalmente en antorchas empleadas como fuentes de ionización en espectrometría de masas, ya que era fácil

[4] Véase información detallada de las distintas fuentes de plasma en S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications*, Boca Raton, FL: CRC Press, 1999; *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy*, 2.ª ed. A. Montaser y D. W. Golightly (eds.). Nueva York: Wiley-VCH Publishers, 1992; *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, A. Montaser (ed.). Nueva York: Wiley, 1998; *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, Partes 1 y 2, P. W. J. Boumans (ed.). Nueva York: Wiley, 1987.

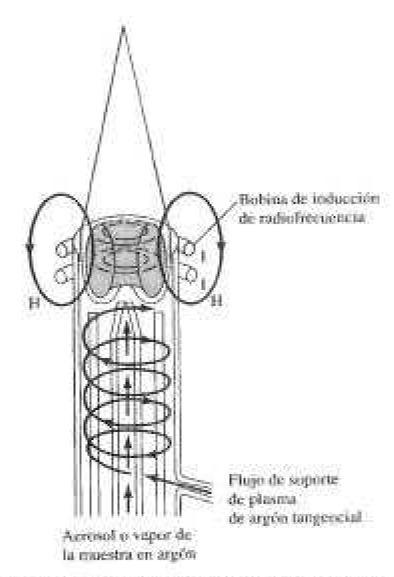


Figura 28.7. Fuente de plasma acoplado inductivamente. (Tomado de V. A. Fassel, *Science*, **1978**, *202*, 185. Reproducido con autorización. Copyright 1978 American Association for the Advancement of Science.)

extraer los iones del extremo superior de la antorcha hacia la región de alto vacío del espectrómetro de masas. Recientemente, están disponibles antorchas axiales para la espectrometría de emisión. Varias compañías fabrican antorchas que pueden adaptarse de la geometría de observación axial a la radial en la espectrometría de emi-

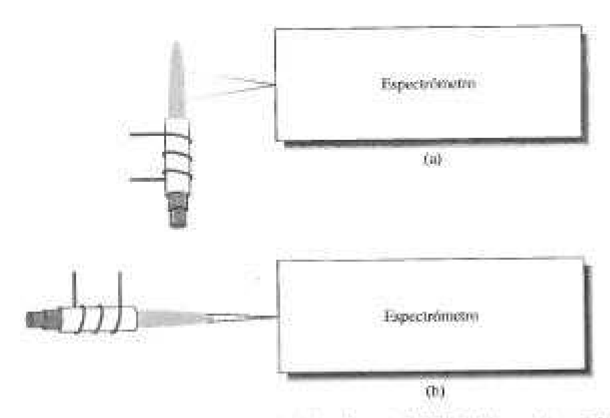


Figura 28.8. Geometría de observación de las fuentes de ICP. (a) Geometría radial empleada en espectrómetros de emisión atómica-ICP, (b) geometría axial empleada en espectrómetros de masas-ICP y en distintos espectrómetros de emisión atómica-ICP.

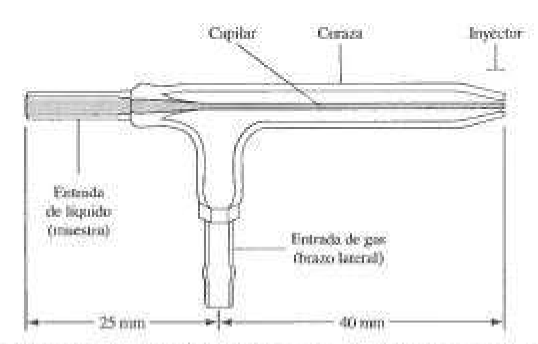


Figura 28.9. Nebulizador de Meinhard. El gas nebulizador fluye por un orificio que rodea de manera concéntrica al capilar. Esto origina una menor presión en la punta y la aspiración de la muestra. En la punta, el gas a alta velocidad disgrega la solución en una niebla o spray de gotitas de distinto tamaño. (Por cortesía de J. Meinhard Associates, Inc.)

sión atómica. La geometría radial proporciona mayor estabilidad y precisión, mientras que la axial se utiliza para lograr límites de detección más bajos.

En la década de 1980, aparecieron en el mercado antorchas de bajo flujo y baja potencia. Por lo general estas antorchas requieren un flujo total de argón de menos de 10 L/min y menos de 800 W de potencia de radiofrecuencia.

Introducción de muestras Las muestras pueden introducirse en el ICP mediante un flujo de argón con un caudal cercano a 1 L/min a través del tubo de cuarzo central. Es posible que se trate de un aerosol, un vapor generado térmicamente o un polvo fino. El medio más común de introducción de muestras es el nebulizador de vidrio concéntrico mostrado en la Figura 28.9. La muestra se transporta a la punta gracias al **efecto de Bernoulli**. Este proceso se denomina **aspiración**. El gas a alta velocidad disgrega el líquido en finas gotas de diversos tamaños que se conducen al plasma.

Otro tipo de nebulizador muy utilizado es el que posee un diseño de flujo cruzado. En este caso, un gas fluye a alta velocidad a través de la punta de un capilar en ángulo recto, lo que produce el mismo efecto de Bernoulli. En este tipo de nebulizador, es frecuente que el líquido se bombee por el capilar con una bomba peristáltica. Existen otros muchos tipos de nebulizadores que consiguen una alta eficiencia de nebulización, para nebulizaciones de muestras con alto contenido de sólidos y para producción de nieblas ultrafinas.

Aspecto y espectro de un plasma El plasma tiene una base central opaca blanca brillante y muy intensa, coronada por una cola en forma de llama. La base central, que se extiende unos cuantos milímetros por encima del tubo, produce una serie continua espectral con el espectro atómico del argón sobrepuesto. Esta serie continua es característica de las reacciones de recombinación de iones-electrones y del ***bremsstrahlung***, que es la radiación continua producida cuando se desaceleran o detienen partículas con cargas.

En la región situada a 10-30 mm por encima de la base central, el continuo se desvanece y el plasma se vuelve ligeramente transparente. Las observaciones espectrales por lo general se realizan a 15-20 mm por encima de la bobina de inducción, donde la temperatura puede ser tan alta como 5000-6000 K. Aquí, la radiación de fondo consta principalmente de líneas de Ar, emisión de bandas de OH y algunas otras bandas moleculares. Muchas de las líneas de analitos más sensibles en esta región del plasma

corresponden a iones como Ca^+, Cd^+, Cr^+ y Mn^+. Por encima de esta segunda región, la «llama de la cola» puede observarse cuando se introducen elementos fáciles de excitar, como el sodio o el cesio. Las temperaturas en esta región son similares a las de una llama común (≈3000 K). Esta región de temperatura más baja puede emplearse para determinar elementos de fácil excitación, como los metales alcalinos.

Atomización e ionización del analito Para cuando los átomos e iones del analito alcanzan el punto de observación en el plasma, han estado en él unos 2 ms, a temperaturas de 6000-8000 K. Estos tiempos y temperaturas son dos o tres veces mayores que los alcanzables en las llamas de combustión más calientes (acetileno/óxido nitroso). Como consecuencia, la desolvatación y vaporización son completas y la eficiencia de atomización es muy alta. Así, existen menos interferencias químicas en los ICP que en las llamas de combustión. Sorprendentemente, los efectos de interferencias por ionización son pequeños o inexistentes, ya que la concentración alta de electrones de la ionización del argón mantiene una concentración de los mismos más o menos constante en el plasma.

Existen otras ventajas asociadas al ICP cuando se compara con las llamas y otras fuentes de plasma. La atomización ocurre en un ambiente químicamente inerte, en contraste con las llamas, donde el ambiente es violento y muy reactivo. Además, la sección transversal de temperatura del plasma es relativamente uniforme. El plasma tiene también la longitud de trayecto óptico más bien fina, lo que minimiza la autoabsorción (véase la Sección 28C.2) y, en consecuencia, las curvas de calibración suelen ser lineales para varios órdenes de magnitud en concentración. La ionización de los elementos del analito puede ser significativa en los ICP comunes, lo que ha conducido a su utilización como fuente de ionización en espectrometría de masas, tema tratado en la Sección 28F. Una desventaja significativa del ICP es su limitada tolerancia a los disolventes orgánicos. Los depósitos de carbono tienden a acumularse en el tubo de cuarzo, con lo que pueden originar contaminación cruzada y taponamiento.

Corriente continua y otras fuentes de plasma

Los chorros de plasma de corriente continua se describieron originalmente en la década de 1920 y se han investigado sistemáticamente como fuentes de espectroscopia de emisión. A comienzos de la década de 1970, se puso en venta el primer plasma de corriente continua (DCP). La fuente se empleó mucho, particularmente entre los científicos encargados del estudio del suelo y estudios geoquímicos, para el análisis multielemental.

La Figura 28.10 contiene un diagrama de una fuente de DCP disponible en el comercio para excitación en espectros de emisión. Esta fuente de chorros de plasma consta de tres electrodos dispuestos en configuración de Y invertida. En los dos brazos de la Y se localiza un ánodo de grafito y un cátodo de tungsteno en la base de la Y invertida. El argón fluye por los dos bloques de ánodos hacia el cátodo. El chorro de plasma se forma cuando el cátodo entra momentáneamente en contacto con los ánodos. Así ocurre la ionización del argón y la corriente que se forma (≈14 A) genera iones adicionales para automantenerse indefinidamente. La temperatura es superior a e 8000 K en el centro y de unos 5000 K en la región de observación. La muestra se aspira hacia el área que está entre los dos brazos de la Y, donde se atomiza y excita y se observa su espectro.

Los espectros producidos con el DCP suelen tener menos líneas que los resultantes del ICP, y las líneas formadas son más de átomos que de iones. La sensibilidad lograda con el DCP varía desde un orden de magnitud menor hasta casi la misma que con el ICP. Se requiere mucho menos argón con el DCP, además de que la fuente de electricidad auxiliar es más sencilla y menos costosa. Con el DCP se pueden utilizar soluciones orgánicas así como soluciones acuosas con alto conteni-

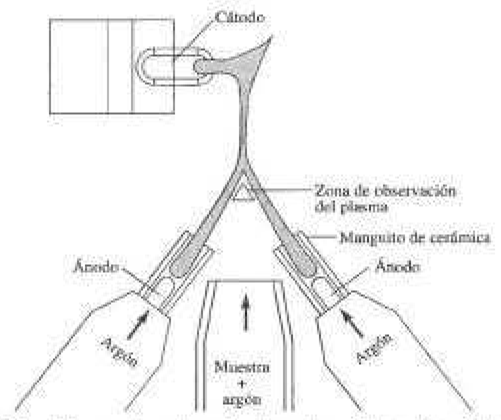


Figura 28.10. Diagrama de un chorro de plasma de corriente continua de tres electrodos. Dos DCP tienen un cátodo común. El plasma tiene en general una forma de Y invertida. La muestra se introduce en forma de aerosol desde el área que está entre los dos ánodos de grafito. La observación de la emisión en la región que está bajo el centro del plasma de emisión intensa, evita, en gran parte, la emisión de fondo del plasma.

do de sólidos, más satisfactoriamente que con el ICP. Sin embargo, la volatilización de muestras suele ser incompleta, como consecuencia de los breves tiempos de residencia en la región de alta temperatura. Además, la región de observación óptima es muy pequeña en los DCP, de modo que hay que alinear cuidadosamente los elementos ópticos para amplificar la imagen de la fuente. Por último, los electrodos de grafito deben sustituirse después de varias horas de uso, mientras que los ICP requieren poco mantenimiento.

28B.3. Atomizadores de llama

Un atomizador de llama consta de un nebulizador neumático, que convierte la solución de la muestra en una niebla o aerosol que posteriormente se conduce hasta un mechero. Este nebulizador es del mismo tipo que los utilizados en los ICP. El nebulizador concéntrico es el más común. En la mayoría de los atomizadores, el gas a alta presión es el oxidante, y el aerosol que contiene el oxidante se mezcla con el combustible.

Los mecheros empleados en espectroscopia de llama suelen ser de flujo laminar con premezcla. La Figura 28.11 muestra un diagrama de un ejemplo característico de mechero de flujo laminar comercial para espectroscopia de absorción atómica, en el que se emplea un nebulizador de tubo concéntrico. El aerosol fluye a una **cámara de spray**, donde se topa con una serie de pantallas que retienen todo excepto las gotas más finas. Como resultado, gran parte de la muestra se recoge en esa parte inferior de la cámara, donde se drena a un recipiente de desecho. La velocidad de flujo de la solución es generalmente de 2-5 mL/min. El spray de la muestra se mezcla con el combustible y el gas oxidante en la cámara de spary. Después, el aerosol, el oxidante y el combustible se queman en un mechero de ranura, el cual proporciona una llama que suele ser de 5 a 10 cm de altura.

◀ En los instrumentos modernos de absorción atómica de llama, se utilizan casi exclusivamente mecheros de flujo laminar.

Mecheros de flujo laminar como el ilustrado en la Figura 28.11 proporcionan una llama relativamente estable con una longitud de trayecto larga. Estas propiedades suelen mejorar la sensibilidad para la absorción atómica y la reproducibilidad. La

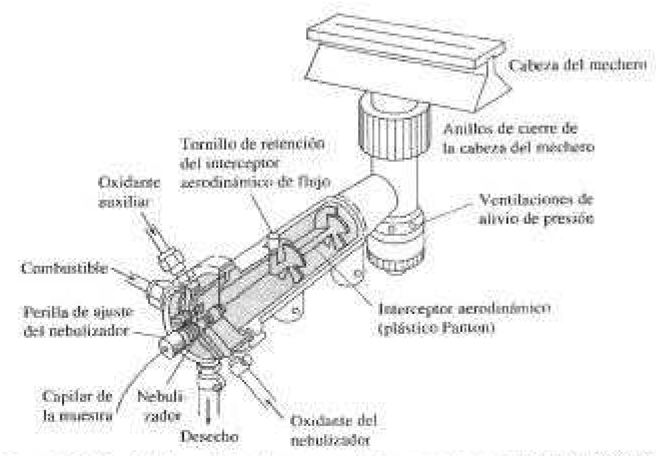


Figura 28.11. Mechero de flujo laminar empleado en espectroscopia de absorción atómica de llama. (Por cortesía de Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT.)

cámara de mezclado en este tipo de mechero contiene una mezcla explosiva, que puede incendiarse por retroceso del flujo si el caudal de aspiración no es suficiente. Observe que por esta razón el mechero de la Figura 28.11 está equipado con ventilaciones de alivio de presión.

Propiedades de las llamas

Cuando una muestra nebulizada se transporta a una llama, la desolvatación de las microgotas ocurre en la **zona de combustión primaria**, localizada justo encima de la punta del mechero, como se ilustra en la Figura 28.12. Las partículas sólidas resultantes, finamente divididas, llegan a una región en el centro de la llama, denominada **cono interno**. Allí, en la parte más caliente de la llama, se vaporizan y se convierten en átomos gaseosos, iones elementales y especies moleculares (véase la Figura 28.6).

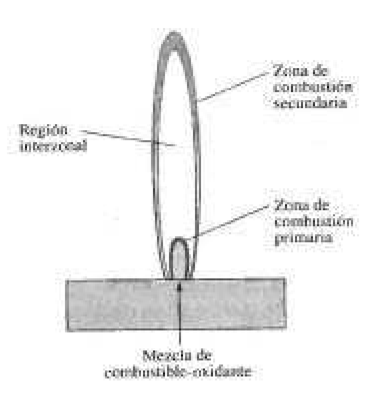


Figura 28.12. Regiones de una llama.

La excitación de los espectros de emisión atómica también ocurre en esa región. Por último, los iones, átomos y moléculas se conducen al borde exterior, o **cono externo**, donde suele ocurrir la oxidación antes de que los productos de atomización se dispersen en la atmósfera. Como la velocidad de paso de la mezcla de combustible/oxidante a través de la llama es alta, sólo una fracción de la muestra se ve sometida a todos esos procesos; de hecho, la llama no es un atomizador muy eficiente.

Tipos de flamas utilizados en espectroscopia atómica

La Tabla 28.2 contiene una lista de los combustibles y oxidantes comúnmente utilizados en espectroscopia de llama y el intervalo aproximado de temperaturas obtenido con cada una de las mezclas. Observe que se logran temperaturas de 1700-2400 °C con diversos combustibles cuando se utiliza el aire como oxidante. A dichas temperaturas, sólo especies de fácil excitación, como los metales alcalinos y alcalinotérreos, producen espectros de emisión útiles. En el caso de especies de metales pesados, de más difícil excitación, debe emplearse oxígeno u óxido nitroso como oxidante. Estos oxidantes producen temperaturas de 2500-3100°C con los combustibles de uso común.

TABLA 28.2

Llamas empleadas en espectroscopia atómica

Combustible/oxidante	Temperatura (°C)
*Gas/Aire	1700-1900
*Gas/O_2	2700-2800
H_2/aire	2000-2100
H_2/O_2	2500-2700
†C_2H_2/aire	2100-2400
†C_2H_2/O_2	3050-3150
†C_2H_2/N_2O	2600-2800

* Propano o gas natural
† Acetileno

Efectos de la temperatura de la llama

Las variaciones de la temperatura de la llama tienen efectos complejos en los espectros de absorción y emisión. En ambos, las temperaturas altas aumentan la población total de átomos en la llama y, por tanto, la sensibilidad. Con ciertos elementos, como los metales alcalinos, dicho aumento se compensa sobradamente con la pérdida de átomos por ionización.

En gran parte, la temperatura de la llama determina la eficiencia de la atomización, es decir, la fracción del analito que se desolvata, vaporiza y convierte en átomos libres, iones o ambos. La temperatura de la llama también determina el número relativo de átomos excitados y no excitados en la llama. Por ejemplo, en una llama de aire/acetileno, la proporción de átomos de magnesio excitados/no excitados se calcula en unos 10^{-8}, mientras que en una llama de oxígeno/acetileno, casi 700 °C más caliente, esa proporción es cercana a 10^{-6}. Por lo tanto, desde el punto de vista de la excitación es muy importante el control de la temperatura en los métodos de emisión de llama. Como ejemplo, si se tiene una llama de 2500 °C, un aumento de temperatura de 10 °C hace que el número de átomos de sodio en el estado $3p$ excitados se incremente en casi el 3%. En cambio, la *disminución* correspondiente en el número mucho mayor de átomos en estado fundamental es de apenas el 0.002%. Por tanto, a primera vista, los métodos de emisión, basados en la población de *átomos excitados*, requieren una vigilancia mucho mayor de la temperatura de la llama, en comparación con los procedimientos de absorción, en los que la señal analítica depende del número de *átomos no excitados*. Sin embargo, en la práctica, ambos métodos muestran dependencias similares, a causa de la dependencia de la temperatura en el paso de atomización.

El número de átomos no excitados en una llama típica es mayor que el de átomos excitados por un factor de 10^3-10^{10} o más. Esto hace pensar que los métodos de absorción deberían tener límites de detección más bajos que los métodos de emisión. No obstante, es un hecho que otras variables también influyen en los límites de detección y los dos métodos tienden a complementarse en este sentido. La Tabla 28.3 ilustra este punto.

Espectros de absorción y emisión en llamas

Tanto la absorción como la emisión atómica y molecular pueden medirse cuando se atomiza una muestra en una llama. En la Figura 24.19 se muestra un espectro de emisión en flama típico. Las emisiones atómicas en este espectro se componen de

TABLA 28.3

Comparación de los límites de detección para distintos elementos con métodos de absorción atómica y de emisión atómica con llama*

Límites de detección inferiores con la emisión de llama	Límites de detección prácticamente iguales	Límites de detección inferiores con la absorción atómica
Al, Ba, Ca, Eu, Ga, Ho, In, K, La, Li, Lu, Na, Nd, Pr, Rb, Re, Ru, Sm, Sr, Tb, Tl, Tm, W, Yb	Cr, Cu, Dy, Er, Gd, Ge, Mn, Mo, Nb, Pd, Rh, Sc, Ta, Ti, V, Y, Zr	Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Fe, Hg, Ir, Mg, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Zn

* Adaptado con autorización de E. E. Pickett y S. R. Koirtyohann, *Anal. Chem.*, **1969**, *41*, 42A. Copyright American Chemical Society.

▶ La anchura de las líneas de emisión atómica en llamas es del orden de 10^{-3} nm. La anchura puede medirse con un interferómetro.

líneas estrechas, como las del sodio a unos 330 nm, del potasio a casi 404 nm y del calcio a 423 nm. Así pues, a los espectros atómicos se los denomina **espectros de línea**. También están presentes bandas de emisión, que resultan de la excitación de especies moleculares, como MgOH, MgO, CaOH y OH. Aquí, las transiciones vibracionales sobrepuestas a las electrónicas producen líneas cercanas, que no se resuelven por completo con el espectrómetro. Por esto es frecuente que los espectros moleculares se denominen **espectros de bandas**.

Pocas veces se registran los espectros de absorción atómica, ya que se precisaría un espectrómetro de alta resolución o un interferómetro. Esos espectros tienen un aspecto en general similar al de la Figura 24.19, con componentes de absorción atómica y molecular. El eje vertical en este caso es la absorbancia, en lugar de la energía relativa.

Ionización en llamas

Todos los elementos se ionizan hasta cierto punto en una llama, lo que produce una mezcla de átomos, iones y electrones en el medio caliente. Por ejemplo, cuando se atomiza una muestra que contiene bario, el equilibrio

▶ La ionización de una especie atómica en una llama es un proceso de equilibrio que se puede estudiar con la ley de acción de masas.

$$Ba \rightleftharpoons Ba^+ + e^-$$

▶ El espectro de un átomo es totalmente distinto del correspondiente a su ion.

se establece en la zona del cono interior de la llama. La posición de este equilibrio depende de la temperatura de la llama misma y de la concentración total de bario, así como de la concentración de los electrones producidos por la ionización de *todos los elementos* presentes en la muestra. Con las temperaturas de las llamas más calientes (>3000 K), casi la mitad del bario está presente en forma iónica. Sin embargo, los espectros de emisión y absorción del Ba y Ba^+ difieren por completo uno del otro. Así pues, en una llama de alta temperatura aparecen dos espectros del bario: uno para el átomo y otro para sus ion. Una vez más, la temperatura de la llama desempeña una función importante en la determinación de la fracción del analito que está ionizado.

28B.4. Atomizadores electrotérmicos

Los atomizadores electrotérmicos, que aparecieron en el mercado hacia 1970, proporcionan una sensibilidad incrementada porque la muestra completa se atomiza en un breve periodo y el tiempo de residencia promedio de los átomos en el trayecto óptico es de 1 s o más[5]. Además, las muestras se introducen en un horno de volumen limitado, lo que significa que no se diluyen tanto como en un plasma o en una llama. Este

[5] Véase información detallada de los atomizadores electrotérmicos en B. E. Erickson, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 543A; *Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry*, K. W. Jackson (ed.). Nueva York: Wiley, 1999; D. J. Butler y J. Sneddon, *A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, Nueva York: Wiley, 1998; C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*. Londres: The Chemical Society, 1978.

tipo de atomizadores se utiliza en medidas de absorción y fluorescencia atómica pero no se ha aplicado en general a investigaciones de emisión. Sin embargo, sirven para vaporizar muestras en espectroscopia de emisión de plasma acoplado inductivamente.

En el caso de los atomizadores electrotérmicos, unos cuantos microlitros de muestra se depositan en el horno con una jeringa o automuestreador. Después, se pone en funcionamiento una sucesión programada de fenómenos de calentamiento, cuyos pasos fundamentales son los de **deshidratación (secado), mineralización** y **atomización**. Durante el primero, la muestra se evapora a temperatura relativamente baja, generalmente 110 °C. Luego, la temperatura aumenta hasta 300-1200 °C y la materia orgánica se convierte en cenizas o en H_2O y CO_2. Después de este paso, la temperatura se incrementa con rapidez, quizás hasta 2000-3000 °C, lo que hace que la muestra se vaporice y atomice; la atomización ocurre en cuestión de milisegundos a segundos. La absorción o fluorescencia de las partículas atomizadas se mide en la región que está inmediatamente por encima de la superficie caliente.

Diseño de los atomizadores

Los atomizadores electrotérmicos comerciales son pequeños hornos tubulares calentados eléctricamente. La Figura 28.13a es una vista en corte transversal de un atomizador electrotérmico comercial. La atomización ocurre en el tubo de grafito cilíndrico, que está abierto por ambos extremos y tiene un orificio central para la introducción de la muestra. El tubo es de unos 5 cm de longitud con un diámetro interno un poco menor de 1 cm. El tubo de grafito intercambiable se ajusta entre un par de contactos eléctricos de grafito cilíndricos, localizados cerca de los dos extremos del propio tubo. Estos contactos se mantienen en una carcasa metálica enfriada con

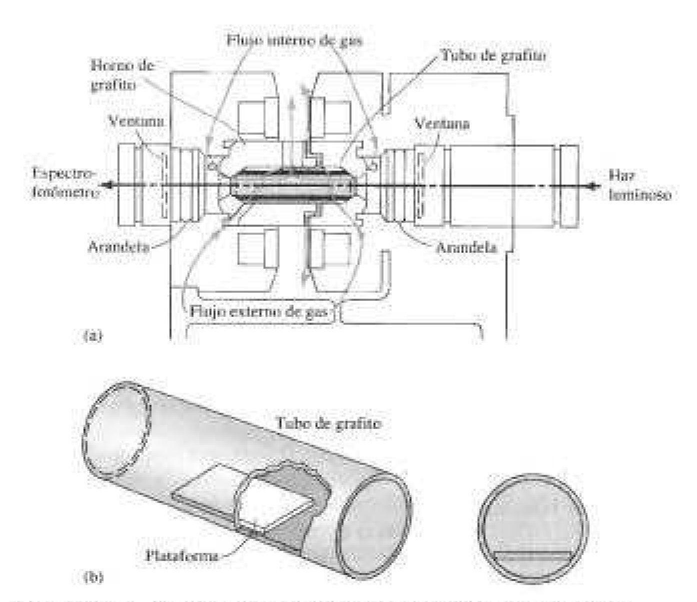


Figura 28.13. (a) Corte transversal de un atomizador de horno de grafito. (b) La plataforma de L'vov y su posición en el horno de grafito. (La parte a, por cortesía de Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT; la parte b, reproducida con autorización de W. Slavin, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 689A. Copyright 1982, American Chemical Society.)

agua. Se utilizan dos chorros de gas inerte. El chorro externo impide la entrada de aire del exterior y la consecuente incineración del tubo. El chorro interno fluye hacia los dos extremos del tubo y sale por el puerto central de muestras. Este chorro no sólo excluye el aire, sino que también sirve para extraer vapores generados de la matriz de la muestra durante las dos primeras etapas de calentamiento.

La Figura 28.13b muestra la plataforma de L'vov, que frecuentemente se utiliza en los hornos de grafito. Es de este mismo material y se localiza bajo el puerto de entrada de muestras. De manera general, la muestra se evapora y reduce a cenizas en esa plataforma. Sin embargo, cuando la temperatura del tubo aumenta rápidamente, se posterga la atomización porque la muestra ya no está directamente sobre la pared del horno. En consecuencia, la atomización ocurre en un ambiente donde la temperatura no cambia tan rápidamente. Esto hace que se obtengan señales más reproducibles.

Existen otros diseños de atomizadores electrotérmicos comerciales.

Señales de salida

Las señales de salida en absorción atómica electrotérmica son transitorias; no así las señales de estado estacionario que ocurren con la atomización en llama. El paso de atomización produce un pulso de vapor atómico que sólo dura unos cuantos segundos como mucho. La absorbancia del vapor se mide en esa etapa.

28B.5. Otros atomizadores

En espectroscopia atómica se han utilizado muchos otros tipos de dispositivos de atomización. Las descargas de gas operadas a presión reducida se han estudiado como fuentes de emisión atómica y como fuentes de iones para espectrometría de masas. La **descarga de resplandor** se genera entre dos electrodos planos en un tubo de vidrio cilíndrico lleno de gas a una presión de unos cuantos milímetros de mercurio. Los láseres de alta potencia se han empleado en la ablación de muestras para conseguir la **degradación inducida por láser.** En esta última, ocurre el desdoblamiento de un gas en el punto focal del láser.

Un material **dieléctrico** es aquel que no conduce la electricidad. La aplicación de voltajes altos o radiación de un láser de alta potencia permite desdoblar un gas en iones y electrones, fenómeno conocido como **desdoblamiento dieléctrico**.

En los primeros tiempos de la espectroscopia atómica, los arcos de corrientes continua y alterna, al igual que las chispas de alto voltaje, eran muy utilizados en la excitación para la emisión atómica. Estas fuentes se han sustituido casi por completo con los ICP.

28C ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA

La espectrometría de emisión atómica se utiliza ampliamente en el análisis elemental. El plasma acoplado inductivamente es la fuente más utilizada en espectrometría de emisión, si bien, en algunas ocasiones, se utilizan todavía el DCP y las llamas.

28C.1. Instrumentación

El diagrama de bloques de un espectrómetro de emisión de ICP se muestra en la Figura 28.14. La emisión atómica o iónica del plasma se separa en sus longitudes de onda componentes gracias a un dispositivo de aislamiento de longitudes de onda. Esta separación puede ocurrir en un **monocromador, policromador** o **espectrógrafo**. El monocromador aísla las longitudes de onda una por una en una sola rejilla de salida, y el policromador varias longitudes de onda simultáneas en rejillas de salida múltiples. El espectrógrafo posee una apertura grande en su salida, lo que permite que salgan varias longitudes de onda. La radiación aislada se convierte en señal

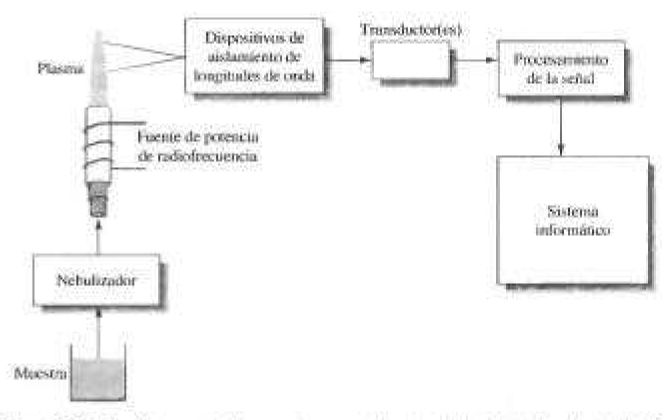


Figura 28.14. Diagrama de bloques de un espectrómetro típico de emisión atómica de ICP.

eléctrica mediante uno o varios transductores. Las señales eléctricas se procesan y se introducen en el sistema informático.

Los espectrómetros de emisión de llama y de DCP tienen diagramas de bloques similares, con la diferencia de que se sustituye el ICP de la Figura 28.14 por la llama o DCP. Los espectrómetros de flama aíslan frecuentemente una sola longitud de onda, mientras que los de DCP analizan múltiples longitudes de onda con un policromador.

Aislamiento de longitudes de onda

Es frecuente la utilización de la espectrometría de emisión para la determinaciones multielementales. En general, existen dos tipos de instrumentos para este propósito. El **espectrómetro secuencial** utiliza un monocromador y barre diferentes líneas de emisión de forma secuencial. Habitualmente es el usuario el que establece las longitudes de onda con un programa de computador, y el monocromador pasa rápidamente de una longitud de onda a la siguiente. Alternativamente, los monocromadores pueden barrer un intervalo de longitudes de onda. Los **espectrómetros simultáneos** verdaderos utilizan policromadores o espectrógrafos. El **espectrómetro de lectura directa** posee un policromador hasta con 64 detectores localizados en las rejillas de salida del plano focal. Varios espectrómetros modernos poseen un espectrógrafo y uno o más detectores de conjunto para monitorizar simultáneamente múltiples longitudes de onda. En algunos, inclusive, es posible combinar una función de barrido con la de espectrógrafo para llevar diferentes regiones de longitudes de onda a un conjunto de detectores. Los dispositivos de dispersión en estos espectrómetros pueden ser rejillas, combinaciones de rejilla/prisma o rejillas escalonadas. Generalmente, los instrumentos de lectura simultánea son más costosos que los sistemas secuenciales.

En la determinación habitual de metales alcalinos y alcalinotérreos con emisión en llama, es frecuente que sea suficiente con los fotómetros de filtro sencillos. Se utiliza una llama de baja temperatura para prevenir la excitación de otros muchos metales. En consecuencia, los espectros son sencillos y es posible utilizar filtros de interferencia para aislar las líneas de emisión que interesan. En otros tiempos, la emisión de llama era muy utilizada en laboratorios clínicos para la determinación del sodio y el potasio. Hoy día son métodos que se han sustituido en gran parte con los de electrodos selectivos de iones (Sección 21D).

Transductores de radiación

Lo más frecuente es que los instrumentos de una sola longitud de onda utilicen transductores fotomultiplicadores, al igual que los espectrómetros de lectura directa. El dispositivo de carga acoplada (CCD) se ha vuelto de uso generalizado como detector de matriz en espectrómetros simultáneos y algunos secuenciales. Estos dispositivos están disponibles con más de un millón de píxeles, para posibilitar una cobertura de longitudes de onda razonablemente amplia. En uno de los instrumentos comerciales, se utiliza un detector de conjunto de transductores dividido en segmentos de dispositivo de carga acoplada para permitir el estudio simultáneo de varias regiones de longitudes de onda.

Sistemas informáticos y software

Actualmente, los espectrómetros comerciales incluyen computadores con software muy potentes. Muchos de los nuevos sistemas de emisión de IPC están provistos de un software que ayuda en la selección de longitud de onda, calibración, corrección de fondo, corrección entre elementos, calibraciones de adiciones de estándar, gráficos de control de calidad y generación de informes.

28C.2. Causas de la falta de linealidad en la espectrometría de emisión atómica

Los resultados cuantitativos en espectrometría de emisión atómica generalmente se basan en métodos de patrones externos (Sección 8C.2). Por muchas razones, interesan las curvas de calibración lineales o que al menos correspondan a una relación predecible. A concentraciones altas, la causa principal de falta de linealidad cuando se utilizan transiciones de resonancia es la **autoabsorción**. Inclusive en situaciones de concentraciones altas, la mayor parte de los átomos del analito se encuentra en el estado fundamental y sólo una pequeña fracción está excitada. Cuando los átomos de analito excitados emiten fotones, los pueden absorber los átomos del analito que están en el estado fundamental, ya que tienen niveles de energía apropiados para la absorción. En medios donde la temperatura no es homogénea, las líneas de resonancia pueden ensancharse considerablemente e incluso tener una depresión en el centro, debido al fenómeno llamado **autorreversión**. En la emisión de llama, la autoabsorción normalmente ocurre con concentraciones de 10 a 100 μg/mL. En plasmas, es frecuente que no aparezca hasta que las concentraciones sean muy altas, debido a que la longitud de trayecto óptico es menor.

A concentraciones bajas, la ionización del analito puede provocar ausencia de linealidad en las curvas de calibración. Cuando se utilizan las fuentes de ICP y DCP, las altas concentraciones de electrones en el plasma tienden a actuar como amortiguador frente a los cambios en la magnitud de ionización del analito con la concentración. Las líneas de emisión iónicas se emplean frecuentemente con el ICP y no son muy susceptibles de ionización adicional. Los cambios en las características del atomizador (como la velocidad de flujo, temperatura y eficacia) con la concentración del analito también pueden ser causa de falta de linealidad.

Los métodos de emisión de llama frecuentemente tienen linealidad en dos o tres decenas de magnitud de concentración. Las fuentes de ICP y DCP pueden tener intervalos lineales muy altos, frecuentemente de cuatro a cinco órdenes de de concentración.

28C.3. Interferencias en la espectroscopia de emisión atómica de plasma y llama

Muchos de los efectos de interferencia por contaminantes son similares en emisión atómica de llama y de plasma. Sin embargo, algunas técnicas pueden ser más pro-

pensas a ciertas interferencias y estar libres de otras. Los efectos de interferencia se dividen de manera práctica en interferencias de blanco o añadidas e interferencias de analito o multiplicativas.

Interferencias de blanco

Una **interferencia de blanco** o **añadida** produce un efecto que es independiente de la concentración del analito. Tal efecto se reduciría o eliminaría si fuera posible preparar y analizar un blanco perfecto en las mismas condiciones. Un ejemplo de esto son las **interferencia espectrales**. En la espectroscopia de emisión, cualquier elemento que no sea el analito y emita radiación en el paso de banda del dispositivo de selección de longitud de onda o que cause la aparición de luz parásita en el paso de banda provoca una interferencia de blanco.

Las interferencias espectrales son un ejemplo de las interferencias de blanco. Producen un efecto que es independiente del nivel del analito.

Un ejemplo de interferencia de blanco es el efecto de la emisión de Na a 285.28 nm en la determinación del Mg a 285.21 nm. Con un espectrómetro de resolución moderada, el sodio presente en la muestra produce valores altos del magnesio, salvo que se reste un blanco con la cantidad correcta de sodio. Estas interferencias lineales pueden disminuirse, en principio, con las mejoras en la resolución del espectrómetro. Sin embargo, pocas veces es posible cambiar dicha resolución. En espectrómetros para elementos múltiples, las distintas medidas a diversas longitudes de onda pueden utilizarse a veces para determinar los factores de corrección que se aplican en relación con la especie interferente. Estas correcciones entre elementos son habituales con los espectrómetros de ICP modernos, controlados por computador.

La emisión de banda molecular también puede causar una interferencia de blanco. Es especialmente problemática en la espectrometría de flama, donde la temperatura más baja y la atmósfera reactiva tienen mayores probabilidades de producir especies moleculares. Por ejemplo, la concentración alta de Ca en una muestra produciría una emisión de banda de CaOH, la cual puede originar una interferencia de blanco si ocurre en la longitud de onda del analito. Es habitual que mejorar la resolución del espectrómetro no reduzca la banda de emisión, ya que las líneas estrechas del analito se sobreponen con la amplia banda de emisión molecular. La radiación de fondo del plasma o llama se compensa ligeramente de manera satisfactoria con medidas de solución blanco.

Interferencias del analito

Las interferencias del analito cambian la magnitud de la señal del analito mismo. Generalmente no son espectrales, sino físicas y/o químicas.

Las interferencias químicas, físicas y de ionización son ejemplos de **interferencias del analito**. Influyen en la magnitud de la señal del analito mismo.

Las **interferencias físicas** pueden modificar los procesos de aspiración, nebulización, desolvatación y volatización. Así, las sustancias de la muestra que cambian la viscosidad de la disolución pueden alterar la velocidad de flujo y la eficacia del proceso de nebulización. Los componentes combustibles, como los disolventes orgánicos, modifican la temperatura del atomizador y, como consecuencia, afectan indirectamente a la eficacia de la atomización.

Las **interferencias químicas** normalmente son específicas de ciertos analitos. Ocurren en la conversión de la partícula sólida o fundida después de la desolvatación en átomos libres o iones elementales. Los componentes que influyen en la volatización de las partículas del analito causan este tipo de interferencia y frecuentemente se llaman **interferencias de volatilización del soluto**. Por ejemplo, en algunas llamas la presencia de fosfato en la muestra altera la concentración atómica del calcio en la llama; esto se debe a la formación de complejos relativamente no volátiles. Estos efectos a veces se pueden eliminar o minimizar utilizando temperaturas más altas. Alternativamente, pueden emplearse **agentes de liberación**, que son especies que reaccionan de manera preferente con el interferente y previenen su interacción con el analito. Así, la adición de excesos de Sr minimizan la interferencia

Los agentes de liberación son cationes que reaccionan selectivamente con aniones y evitan que interfieran en la determinación de un analito catiónico.

del fosfato en el calcio, ya que estos cationes forman compuestos de fosfato más fuertes que los de calcio y liberan al analito.

Los **agentes protectores** previenen la interferencia al formar de manera preferente especies estables, a la vez que *volátiles*, con el analito. Tres reactivos muy empleados con este propósito son el EDTA, 8-hidroxiquinoleína y APDC (sal de amoniaco del ácido 1-pirrolidina-carboditioico). Por ejemplo, se ha comprobado que la presencia de EDTA minimiza o elimina las interferencias del silicato, fosfato y sulfato en la determinación del calcio.

Las sustancias que modifican la ionización del analito también causan **interferencias de ionización**. La presencia de un elemento de fácil ionización, como el K, puede modificar el grado de ionización de elementos que no se ionizan tan fácilmente, como el Ca. En llamas, es posible que ocurran efectos relativamente cuantiosos, a menos que se añada intencionadamente un elemento de fácil ionización a la muestra en cantidades relativamente grandes. Estos **supresores de ionización** contienen elementos como el K, Na, Li, Cs o Rb. Cuando se ionizan en la llama, esos elementos producen electrones, que desvían el equilibrio de ionización del analito a favor de átomos neutros.

Un **supresor de ionización** es una especie fácil de ionizar, que produce una concentración alta de electrones en una llama e inhibe la ionización del analito.

28C.4. Aplicaciones

El ICP se ha convertido en la fuente más utilizada en espectroscopia de emisión. Su éxito se deriva de su alta estabilidad, nivel de ruido, bajo nivel de fondo y ausencia de muchas interferencias. Sin embargo, el ICP es relativamente caro y de operación costosa. Los usuarios requieren un amplio entrenamiento para operar y mantener estos instrumentos. No obstante, los sistemas informatizados modernos y su refinado software han disminuido considerablemente estos inconvenientes.

El ICP se emplea en general en la determinación de metales traza en muestras medioambientales, como de aguas potables, de desecho y subterráneas. El ICP también sirve para determinar esos metales en derivados del petróleo, alimentos, muestras geológicas, materiales biológicos y en muestras de control de calidad industrial. El ICP tiene un lugar significativo en la determinación de metales traza en muestras de suelo y geológicas. La emisión con llama todavía se utiliza en algunos laboratorios clínicos para determinar Na y K.

Cada vez se utiliza más la determinación simultánea de multielementos con fuentes de plasma. Este tipo de determinaciones permite formar correlaciones y derivar conclusiones que serían imposibles con la determinación de un solo elemento. Por ejemplo, las medidas de metales traza ayudan a determinar los orígenes de los derivados del petróleo en derrames petroleros o a la identificación de fuentes de contaminación.

28D ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectroscopia de absorción atómica de llama (FAAS) es de los métodos atómicos actuales el más utilizado de los que aparecen en la Tabla 28.1, debido a su sencillez, efectividad y costo relativamente bajo. Se trata de una técnica que emplearon originalmente en 1955 Walsh en Australia y Alkemade y Milatz en Holanda[6]. El primer espectrómetro comercial de absorción atómica (AA) fue lanzado en 1959, y a partir de entonces la utilización de esta técnica creció de manera explosiva. Los métodos de absorción atómica no se utilizaron mucho hasta entonces, debido a los problemas creados por la estrechez de las líneas de absorción atómica, como se detalla en la Sección 28A.1.

[6] A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, **1955**, *7*, 108; C. Th. J. Alkemade y J. M. W. Milatz, *J. Opt. Soc. Am.*, **1955**, *45*, 583.

28D.1. Efectos de la anchura de línea en absorción atómica

Ningún monocromador común puede generar una banda de radiación tan estrecha como el la anchura de la línea de absorción atómica (0.002-0.005 nm). En consecuencia, la utilización de la radiación aislada de una fuente continua mediante un monocromador inevitablemente causa desviaciones instrumentales de la ley de Beer (véase el análisis de estas desviaciones en la Sección 24C.3). Además, la fracción de radiación absorbida del haz es pequeña, de modo que el detector recibe una señal menos atenuada (es decir, $P \rightarrow P_0$) y se reduce la sensibilidad de la medida. Este efecto se ilustra con la curva inferior de la Figura 24.17.

► La anchura de las líneas de absorción atómica son más estrechas los anchos de banda en la mayor parte de los monocromadores.

El problema que crean las estrechas y definidas líneas de absorción se supera mediante el empleo de radiación de una fuente que emita no sólo una *línea de la misma longitud de onda* que la seleccionada para las medidas de absorción, sino incluso una *más estrecha*. Por ejemplo, se utiliza una lámpara de vapor de mercurio como fuente de radiación externa para la determinación del mercurio. Los átomos de mercurio gaseoso en esas lámparas excitados de manera eléctrica regresan al estado fundamental con la *emisión* de radiación, cuyas longitudes de onda son idénticas a las longitudes de onda *que absorben* los átomos de mercurio del analito en la

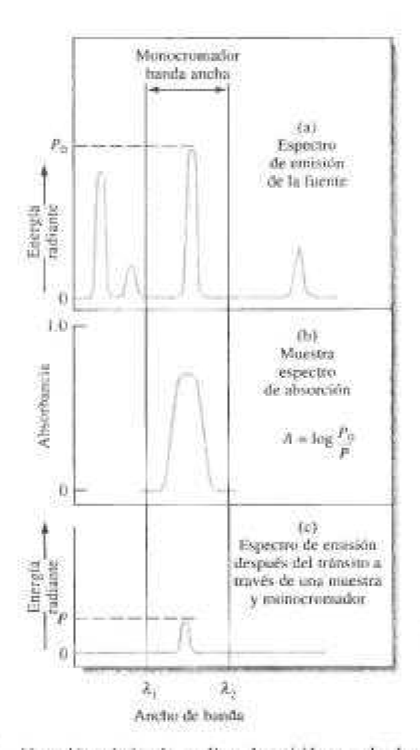
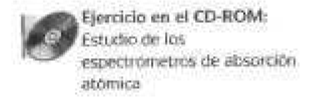


Figura 28.15. Absorción atómica de una línea de emisión estrecha de una fuente. Las líneas de la fuente en (a) son muy estrechas. Una línea está aislada por un monocromador. La línea se absorbe por la parte de la línea de absorción más ancha del analito en la llama (b) como resultado de la atenuación (c) de la radiación de la fuente. Puesto que la mayoría de la radiación de la fuente sucede en el pico de la línea de absorción, la ley de Beer se cumple.

llama. La lámpara funciona con temperaturas y presiones menores que las de la llama, de modo que el ensanchamiento debido al efecto Doppler y a la presión de las líneas de emisión del mercurio de la lámpara son menores que el ensanchamiento correspondiente de las líneas de absorción del analito en la llama caliente que contiene la muestra. El ancho de banda efectivo de las líneas que emite la lámpara son, por tanto, significativamente menores que el ancho de banda correspondiente de las líneas de absorción del analito en la llama.

En la Figura 28.15 se ilustra la estrategia normalmente utilizada para medir las absorbancias con los métodos de absorción atómica. La Figura 28.15a muestra cuatro líneas de *emisión* estrechas de una fuente típica para absorción atómica. También se incluye en la figura la manera en la que se aísla una de esas líneas mediante un filtro o monocromador. En la Figura 28.15b aparece el *espectro de absorción* de llama del analito entre las longitudes de onda λ_1 y λ_2; observe que la anchura de la línea de absorción en la llama es significativamente mayor comparada con la de la línea de emisión de la lámpara. Como se aprecia en la Figura 28.15c, la energía radiante del haz incidente P_0 disminuye hasta P al atravesar la muestra. Como la anchura de banda de la línea de emisión de la lámpara es significativamente menor que la de la línea de absorción de la llama, es probable que log P_0/P guarde relación lineal con la concentración.



Ejercicio en el CD-ROM: Estudio de los espectrómetros de absorción atómica

28D.2. Instrumentación

La instrumentación para la AA puede ser muy sencilla, como se muestra en la Figura 28.16 para un espectrofotómetro de AA de haz sencillo.

Fuentes lineales

La fuente de radiación más útil en espectroscopia de absorción atómica es la **lámpara de cátodo hueco**, que se muestra en la Figura 28.17. Consiste en un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico sellado en un tubo de vidrio que contiene un gas inerte, como el argón, a una presión de 1-5 torr. El cátodo se fabrica con el metal del analito o se recubre de ese metal.

La aplicación de unos 300 V a los electrodos causa la ionización del argón y la generación de una corriente de 5-10 mA con la migración de los electrones y catio-

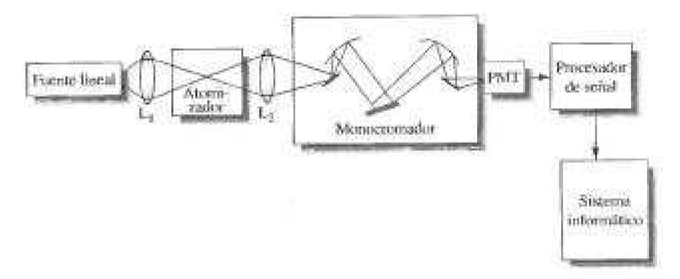


Figura 28.16. Diagramas de bloques de un espectrómetro de absorción atómica de haz sencillo. La radiación de una fuente lineal se enfoca en el vapor atómico de una llama o atomizador electrotérmico. La radiación de la fuente atenuada entra en el monocromador, que aísla la línea de interés. La energía radiante de la fuente, atenuada después de la absorción, se mide en el tubo fotomultiplicador (PMT). Por último, se procesa la señal y se dirige para su salida a un sistema informático.

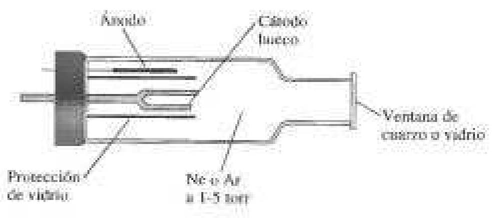


Figura 28.17. Diagrama de una lámpara de cátodo hueco.

nes de argón a los dos electrodos. Si el potencial es suficiente, los cationes de argón llegan al cátodo con la energía necesaria para desalojar algunos átomos del metal y así producir una nube atómica; a este proceso se lo denomina **sputtering (desalojo)**. Algunos de los átomos de metal desalojados están excitados y emiten en sus longitudes de onda características. Es importante recordar que los átomos que producen líneas de emisión en la lámpara están a presión y temperatura significativamente menores que los átomos del analito en la llama. Así pues, las líneas de emisión de la lámpara son más definidas y estrechas que los picos de absorción en la llama. Por último, los átomos de metal desalojados eventualmente se difunden de nuevo hacia la superficie del cátodo o las paredes de la lámpara y se depositan.

El sputtering es un proceso en el que se eliminan los átomos o iones de una superficie mediante un haz de partículas cargadas.

Existen lámparas de cátodo hueco, disponibles comercialmente, para más de 70 elementos. Para ciertos elementos, existen lámparas de alta intensidad, casi de un orden de magnitud mayor en intensidad que las lámparas normales. Algunas lámparas de cátodo hueco tienen un cátodo fabricado con dos o más elementos y proporcionan líneas espectrales para la determinación de varias especies. El desarrollo de las lámparas de cátodo hueco se considera de manera generalizada como el acontecimiento más importante en la evolución de la espectroscopia de absorción atómica.

◄ Las lámparas de cátodo hueco hacen de la espectroscopia de absorción atómica una técnica fácil y práctica.

Además de las lámparas de cátodo hueco, también son fuentes útiles para espectros de líneas atómicas las **lámparas de descarga sin electrodo**. Es frecuente que estas lámparas tengan una intensidad de uno o dos órdenes de magnitud mayor que las de cátodo hueco. Por lo general, se fabrican con un tubo de cuarzo sellado que contiene un gas inerte, como el argón, a una presión de unos cuantos torrs y una pequeña cantidad del metal analito (o de su sal). La lámpara no posee electrodos; en su lugar posee un campo intenso generado por radiación de radiofrecuencias o microondas. El argón se ioniza en este campo y los iones se aceleran por la alta frecuencia del campo, hasta llegar a tener energía suficiente para excitar (por colisión) a los átomos del metal de interés.

Están disponibles comercialmente lámparas de descarga sin electrodo para diversos elementos. Son particularmente útiles en el caso del As, Se y Te, para los que la intensidad de la lámpara de cátodo hueco es muy baja.

Modulación de fuente

En la medición de absorción atómica, es necesario discriminar entre la radiación que proviene de la lámpara de cátodo hueco o de descarga sin electrodo y la que se origina en el atomizador. Gran parte de esta última se elimina con el monocromador, que siempre se localiza entre el atomizador y el detector. Sin embargo, la excitación térmica de una fracción de átomos del analito en la llama produce una radiación de longitud de onda a la cual se ajusta el monocromador. Puesto que esta radiación no se elimina, constituye una fuente potencial de interferencia.

El efecto de la emisión del analito se supera con la **modulación** de la salida de la lámpara de cátodo hueco, de modo que su intensidad fluctúe con una frecuencia

La modulación se define como el cambio de alguna propiedad de una onda por la señal deseada, de manera que la onda pueda utilizarse para obtener información acerca de la señal. Las propiedades que suelen modificarse son la frecuencia, amplitud y longitud de onda. En AAS, se modula la radiación de la fuente; no así la emisión de fondo y del analito, que se observan como señales de corriente continua.

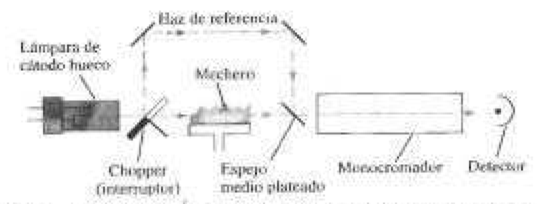


Figura 28.18. Trayectos ópticos en un espectrofotómetro de absorción atómica de doble haz.

constante. Así pues, el detector recibe una señal alterna de la lámpara y otra continua de la llama, señales que convierte en los tipos respectivos de corriente eléctrica. Después, un sistema electrónico relativamente sencillo elimina la señal de corriente continua no modulada que produce la llama y transmite la señal de corriente alterna de la fuente a un amplificador y, finalmente, al dispositivo de lectura.

La modulación puede lograrse mediante la interposición de un chopper (interruptor) circular motorizado *entre la fuente y la llama*, como se ilustra la Figura 28.18. Se eliminan algunos segmentos del chopper metálico, de modo que la radiación pase por el dispositivo en la mitad del tiempo y se refleje durante la otra mitad. La rotación del chopper a velocidad constante hace que el haz que llega a la llama varíe periódicamente desde intensidad cero hasta una intensidad máxima y luego regrese a cero. Como alternativa, se puede diseñar la alimentación de la fuente para obtener pulsos en las lámparas de cátodo hueco.

► La modulación de la fuente con un chopper de haz o mediante pulsos electrónicos se utiliza ampliamente para convertir la radiación de la fuente a radiación alterna.

Instrumentos de absorción atómica completa

Un instrumento de absorción atómica tiene los mismos componentes básicos que los diseñados para medidas de absorción molecular, como se muestra en la Figura 28.16 para un sistema de haz sencillo. Distintos fabricantes cuentan con instrumentos de uno o dos haces. El grado de sofisticación y el precio (que empieza desde unos cuantos miles de dólares) pueden ser muy variables.

Fotómetros Como mínimo, un instrumento de espectroscopia de absorción atómica debe ser capaz de permitir obtener anchos de banda lo suficientemente estrechos y definidos para aislar la línea de medida seleccionada de otras que podrían interferir en el método o disminuir su sensibilidad. Un fotómetro equipado con una fuente de cátodo hueco y filtros es suficiente para medir las concentraciones de metales alcalinos, que sólo tienen unas cuantas líneas de resonancia muy espaciadas en la región visible. Existe a la venta un fotómetro más versátil, con filtros de interferencia y lámparas fácilmente intercambiables, en el que se emplean un filtro y una lámpara distintos para cada elemento. Con estos fotómetros se ha constatado la determinación satisfactoria de 22 metales.

Espectrofotómetro Gran parte de las medidas en AAS se realizan con instrumentos que tienen un monocromador de rejilla ultravioleta/visible. En la Figura 28.18 se esquematiza un instrumento típico de doble haz. La radiación de la lámpara de cátodo hueco se corta y divide mecánicamente en dos haces, uno de los cuales pasa por la llama mientras que el otro la rodea. Un espejo semiplateado hace regresar ambos haces a un solo trayecto, con el que pasan alternativamente a través del monocromador al detector. El procesador de señales separa la señal de corriente alterna que genera la fuente luminosa cortada de la señal de corriente continua producida por la llama. Después, se calcula el logaritmo del cociente de la referencia y

de los componentes de la muestra de la señal de corriente alterna y se envía al computador o dispositivo de lectura para mostrar la absorbancia.

Corrección de fondo

La absorción por el atomizador de llama en sí mismo así como por los contaminantes introducidos en la llama o atomizador electrotérmico pueden causar problemas graves en la absorción atómica. Son contados los casos en los que hay interferencias resultantes de la absorción de la línea del analito por otros átomos, ya que las líneas de las lámparas de cátodo hueco son muy estrechas y definidas. Sin embargo, las especies moleculares pueden absorber la radiación y causar errores en las medidas por AA.

La absorbancia medida total A_T en la AA es la suma de la absorbancia del analito A_A y la absorbancia de fondo A_F:

$$A_T = A_A + A_F \tag{28.1}$$

La corrección de fondo intenta medir A_F además de A_T, para obtener la absorbancia verdadera del analito por diferencia ($A_A = A_T - A_F$).

Corrección de fondo de fuente continua Un sistema de corrección de fondo muy utilizado en los espectrómetros AA comerciales es la técnica de lámpara continua. Así, una lámpara de deuterio y de cátodo hueco del analito se hacen pasar por el atomizador a distintos tiempos. La lámpara de cátodo hueco mide la absorbancia total A_T, mientras que la de deuterio proporciona una estimación de la absorbancia de fondo A_F. El sistema informático o procesador electrónico calcula la diferencia y muestra la absorbancia con corrección de fondo. Este método tiene limitaciones en el caso de elementos con líneas en el espectro visible, ya que la intensidad de la lámpara de D_2 se vuelve muy baja en dicha región.

La corrección de fondo de fuente continua utiliza una lámpara de deuterio para calcular la absorbancia de fondo. Se obtiene la absorbancia total con una lámpara de cátodo hueco. La absorbancia se obtiene mediante el cálculo de la diferencia entre las otras dos.

Corrección de fondo con lámpara de cátodo hueco pulsada En esta técnica, frecuentemente denominada corrección de fondo de Smith-Hieftje, el cátodo hueco del analito es sometido a pulsos de corriente baja (5-20 mA), por lo general durante 10 ms, y posteriormente de corriente alta (100-500 mA) por espacio de 0.3 ms. Durante el pulso de corriente baja se miden la absorbancia del analito y la de fondo (A_T). Durante el pulso de corriente alta, se ensancha la línea de emisión del cátodo hueco. Es posible la autoabsorción intensa del centro de la línea, de modo que se omite gran parte de la línea en la longitud de onda del analito. Así pues, durante el pulso de corriente alta se obtiene una buena estimación de la absorbancia de fondo A_F. Después, el instrumento calcula la diferencia, que es una estimación de A_A, la absorción del analito verdadera.

En la **corrección de fondo de Smith-Hieftje**, se emplea una lámpara de cátodo hueco pulsada con ciclos de corriente primero bajos y luego altos. En el ciclo de corriente baja se obtiene la absorbancia total, mientras que la absorbancia de fondo se estima durante el ciclo de de corriente alta. Para conocer más acerca de Gary Hieftje y su trabajo lea la entrevista que aparece al comienzo de la parte V de este libro.

Corrección de fondo con el efecto Zeeman La corrección de fondo con atomizadores electrotérmicos puede lograrse mediante el empleo del efecto Zeeman. En este caso, el campo magnético separa las líneas espectrales que normalmente degeneran en componentes con características distintas de polarización. La absorción del analito y de fondo puede separarse por sus comportamientos magnético y de polarización diferentes.

28D.3. Absorción atómica de flama

La AA es un método sensible para determinar unos 60-70 elementos. Resulta idónea para medidas rutinarias que efectúan operadores con relativamente poco entrenamiento. Su desventaja principal radica en su naturaleza de técnica unielemental, impuesta por la necesidad de una lámpara distinta para cada elemento.

Región de la llama para medidas cuantitativas

En la Figura 28.19 se muestra la absorbancia de tres elementos en función de la distancia o altura sobre la cabeza del mechero. En el caso del magnesio y la plata, el aumento inicial de la absorbancia resulta de la exposición más prolongada al calor, lo que genera mayor concentración de átomos en el trayecto de la radiación. Sin embargo, la absorbancia del magnesio es máxima cerca del centro de la flama y disminuye a medida que ocurre la oxidación del elemento a óxido de magnesio. Este efecto no ocurre con la plata, pues este elemento es mucho más resistente a la oxidación. En el caso del cromo, que forma óxidos muy estables, la absorbancia máxima se ubica en la zona justo encima del mechero. Para este elemento, la formación de óxidos se inicia tan pronto como se forman los átomos de cromo.

En la Figura 28.19 está claro que la parte de la llama empleada en un análisis debe variar de un elemento a otro y que la posición de la llama misma respecto de la fuente debe reproducirse fielmente durante la calibración y el análisis. En general, la posición de la llama se ajusta para obtener una lectura de absorbancia máxima.

Análisis cuantitativos

Los análisis cuantitativos se basan en la calibración con un patrón externo (véase la Sección 8C.2). En la absorción atómica, las desviaciones respecto de la linealidad son más frecuentes que en la absorción molecular. Así pues, los análisis *nunca* deben basarse en la medida de un solo patrón y en el supuesto de que se cumple la ley de Beer. Además, la producción de un vapor atómico incluye suficientes variables incontrolables para justificar que se mida la absorbancia de al menos una solución patrón cada vez que se realiza un análisis. Es frecuente que se empleen dos patrones cuyo rango de absorbancias englobe a la de la incógnita. Cualquier desviación del patrón respecto de su valor de calibración original se puede aplicar como corrección de los resultados analíticos.

Los métodos de adiciones de estándar, que son tema de la Sección 8C.3, también se emplean mucho en la espectroscopia atómica para compensar las diferencias entre la composición de los patrones y las muestras incógnita.

Límites de detección y exactitud

En la segunda columna de la Tabla 28.4, se muestran los límites de detección para distintos elementos determinados comúnmente mediante absorción atómica de fla-

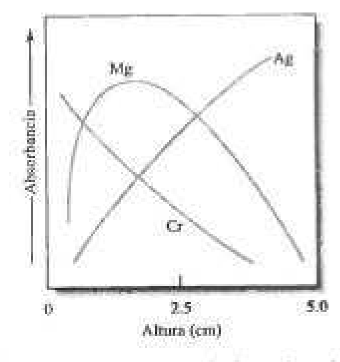


Figura 28.19. Gráfica de absorbancia frente a la altura sobre sobre el mechero para tres elementos en AAS (Espectrometría de Absorción Atómica con llama).

TABLA 28.4

Límites de detección (ng/ml) de algunos elementos con la espectroscopia atómica*

Elemento	AA de llama	AA electrotérmica[†]	Emisión de llama	ICP Emisión	ICP-MS
Ag	3	0.02	20	0.2	0.003
Al	30	0.2	5	0.2	0.06
Ba	20	0.5	2	0.01	0.002
Ca	1	0.5	0.1	0.0001	2
Cd	1	0.02	2000	0.07	0.003
Cr	4	0.06	5	0.08	0.02
Cu	2	0.1	10	0.04	0.003
Fe	6	0.5	50	0.09	0.45
K	2	0.1	3	75	1
Mg	0.2	0.004	5	0.003	0.15
Mn	2	0.02	15	0.01	0.6
Mo	5	1	100	0.2	0.003
Na	0.2	0.04	0.1	0.1	0.05
Ni	3	1	600	0.2	0.005
Pb	5	0.2	200	1	0.007
Sn	15	10	300	1	0.02
V	25	2	200	8	0.005
Zn	1	0.01	200	0.1	0.008

* Valores tomados de V. A. Fassel y R. N. Knisely, *Anal. Chem.*, **1975**, 46, 111A; J. D. Ingle Jr. y S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle Rive, NJ: Prentice-Hall, 1988; C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*. Londres: The Chemical Society, 1977; *Ultrapure Water Specifications. Quantitative ICP-MS Detection Limits*. Freemont, CA: Balazs Analytical Services, 1993. Reproducido con autorización.
[†] Basado en una muestra de 10 µl.

ma y se comparan con los obtenidos al emplear otros métodos de espectroscopia atómica. En las condiciones habituales, el error relativo del análisis de absorción de flama es del 1-2%. Ciertas precauciones especiales permiten disminuir este porcentaje en unas décimas. Observe que los límites de detección de la AA de flama son generalmente mejores que con la emisión atómica de flama, excepto para los metales alcalinos fácilmente excitables.

28D.4. Absorción atómica con atomización electrotérmica

Los atomizadores electrotérmicos tienen la ventaja de mostrar una sensibilidad alta para pequeños volúmenes de muestra que suelen variar entre 0.5 y 10 µl. En estas circunstancias, los límites de detección absolutos tienden a ser de picogramos. En general, estos límites de AA electrotérmica son óptimos para los elementos más volátiles. Esos límites varían mucho de un fabricante a otro, ya que dependen del diseño del atomizador y de las condiciones de atomización.

La precisión relativa de los métodos electrotérmicos por lo común se ubica en el intervalo de 5-10%, en comparación con el 1% o menos que puede esperarse de la atomización de llama o plasma. Además, los métodos de cámara de grafito (horno) son lentos y habitualmente requieren varios minutos para cada elemento. Otra desventaja es que los efectos de las interferencias químicas con la atomización electrotérmica son mayores que con la de llama. Una desventaja más radica en el corto intervalo analítico, generalmente inferior a dos órdenes de magnitud. Por consiguiente, la atomización electrotérmica se aplica cuando la de flama o la de plasma proporcionan límites de detección inadecuados o el tamaño de la muestra está muy limitado.

Otro método de AA aplicable a elementos y compuestos volátiles es la técnica del vapor frío. El mercurio es un elemento volátil que puede determinarse con el

método descrito en el Recuadro 28.1. Otros metales forman compuestos hidruros metálicos volátiles, que también pueden determinarse con la técnica del vapor frío.

RECUADRO 28.1

Determinación del mercurio con la espectroscopia de absorción atómica de vapor frío

La fascinación por el mercurio se inició cuando los hombres prehistóricos descubrieron el mineral cinabrio (HgS) y lo usaron como pigmento rojo. El primer registro escrito de este elemento proviene de Aristóteles, quien lo describe como «plata líquida» en el siglo IV a.C. Hoy, se cuentan por miles las aplicaciones del mercurio y sus compuestos en la medicina, metalurgia, electrónica, agricultura y muchas otras actividades. Como es un metal líquido a temperatura ambiente, el mercurio se utiliza para lograr conexiones eléctricas más flexibles y eficaces en aplicaciones científicas, industriales y domésticas. Los termostatos, interruptores de luz silenciosos y bombillas fluorescentes son algunos ejemplos de sus aplicaciones en electrónica.

Una propiedad especial del mercurio metálico es que forma amalgamas con otros metales, lo que le proporciona muchas aplicaciones. Por ejemplo, el sodio metálico se produce como amalgama mediante electrólisis del cloruro de sodio fundido. Los dentistas utilizan una amalgama del 50% con una aleación de plata para empastes.

Los efectos tóxicos del mercurio se conocen desde hace muchos años. El comportamiento del Sombrerero Loco en la obra *Alicia en el país de las maravillas* de Lewis Carroll (Figura 28R.1) era consecuencia de los efectos del mercurio y sus compuestos acumulados en el cerebro. El mercurio absorbido por la piel y los pulmones destruye neuronas cerebrales que no se regeneran. Los sombrereros del siglo XIX utilizaban compuestos de mercurio en el procesado de las pieles para fabricar sombreros de fieltro. Estos trabajadores y los de otros ramos sufrieron los efectos debilitantes del mercurialismo, que abarcan pérdida de piezas dentales, temblores, espasmos musculares, cambios de personalidad, depresión, irritabilidad y nerviosismo.

La toxicidad del mercurio se complica todavía más por su tendencia a formar compuestos orgánicos e inorgánicos. El mercurio inorgánico es relativamente insoluble en los fluidos y tejidos corporales, de modo que se elimina del cuerpo humano con una rapidez diez veces mayor que el mercurio orgánico. El mercurio orgánico, generalmente en forma de compuestos alquilo, como el metilmercurio, es hasta cierto punto soluble en el tejido adiposo, como el del hígado. Dicho compuesto se acumula hasta alcanzar concentraciones tóxicas y se elimina muy lentamente del organismo. Incluso los científicos experimentados deben adoptar precauciones extremas en el manejo de compuestos orgánicos de mercurio. En 1997, la Dra. Karen Wetterhahn, del Dartmouth College, falleció como resultado de la intoxicación por mercurio, pese a ser reconocida como una de las expertas mundiales en el manejo del metilmercurio.

El mercurio también se concentra en el medio ambiente, como se muestra en la Figura 28R.2. El mercurio inorgánico se convierte en orgánico por efecto de bacterias



Figura 28R.1. Fiesta del té, de *Alicia en el país de las maravillas.*



Figura 28R.2. Concentración biológica del mercurio en el medio ambiente.

anaerobias en el lodo del fondo de lagos, ríos y otros sistemas de agua. Los animales acuáticos pequeños consumen el mercurio orgánico y a su vez se convierten en alimento de formas de vida más grandes. A medida que el elemento asciende en la cadena alimenticia, pasando por microbios, camarones, peces y en último lugar animales grandes, como el pez espada, aumentan sus concentraciones. Algunas criaturas marinas, como las ostras, pueden concentrar el mercurio por un factor de 100 000. En el extremo superior de la cadena alimenticia, la concentración del mercurio puede llegar a ser de hasta de 20 ppm. La Food and Drug Administration estadounidense ha establecido límites de 1 ppm en pescados para consumo humano. En consecuencia, los niveles de mercurio en algunas áreas están afectando a la actividad pesquera local. La Environmental Protection Agency (EPA) ha establecido límites de 1 ppm de mercurio en el agua potable, y la Occupational Safety and Health Administration (OSHA) ha puesto un límites de 0.1 mg/m^3 en aire.

Los métodos analíticos de determinación del mercurio desempeñan una función importante en la vigilancia de la seguridad de alimentos y abastecimientos de agua. Uno de los métodos más útiles se basa en la absorción atómica por el mercurio de la radiación de 253.7 nm. En la lámina de color 18, se muestra la impresionante absorción de la luz ultravioleta por el vapor de mercurio que se forma sobre el metal a temperatura ambiente. La Figura 28R.3 ilustra un equipo utilizado para determinar el mercurio por absorción atómica a temperatura ambiente[7].

Una muestra que supuestamente contiene mercurio se descompone en una mezcla caliente de ácidos nítrico y sulfúrico, lo que convierte el mercurio a su estado bivalente. Los compuestos de mercurio(II) se reducen al metal con una mezcla de sulfato de hidroxilamina y sulfato de estaño(II). Después, se bombea aire por la solución, para conducir el vapor resultante, que contiene mercurio, por el tubo de secado hacia la celda de observación. La Drierita del tubo de secado atrapa el vapor de agua, de modo que sólo el vapor de mercurio y el aire pasan a la celda. El monocromador del espectrómetro de absorción atómica se ajusta a una banda cercana a 254 nm. La radiación de la línea de 253.7 nm de la lámpara de cátodo hueco de mercurio cruza las ventanas de cuarzo de la celda de observación, que se coloca en el trayecto luminoso del instrumento. La absorbancia es directamente proporcional a la concentración de mercurio en la celda, y ésta a su vez es proporcional a la de mercurio en la

[7] W. R. Hatch y W. L. Ott, *Anal. Chem.*, **1968**, *40*, 2085.

muestra. Las soluciones de mercurio patrón, de concentración conocida, para calibrar el equipo, se tratan de igual manera. Este método depende de la baja solubilidad del elemento en la mezcla de reacción y de su presión de vapor apreciable, que es de 2×10^{-3} torr a 25 °C. La sensibilidad del método es cercana a 1 ppb y se utiliza para determinar el mercurio en alimentos, metales, minerales y muestras medioambientales. Este método tiene las ventajas de su alta sensibilidad, sencillez y operación a temperatura ambiente.

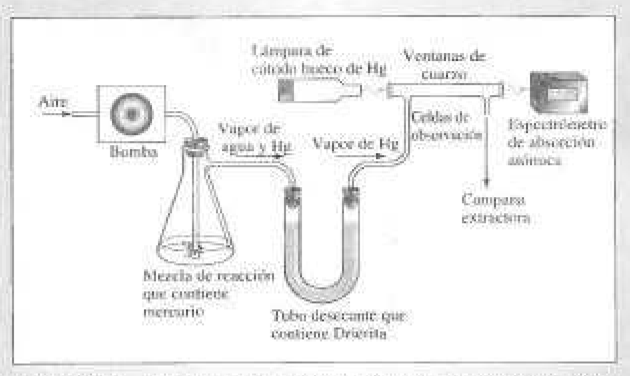


Figura 28R.3. Equipo para la determinación del mercurio por absorción atómica de vapor frío.

28D.5. Interferencias en absorción atómica

La absorción atómica de llama está sujeta a muchas de las interferencias químicas y físicas que ocurren con la emisión atómica de llama (Sección 28C.2). Las interferencias espectrales de elementos que absorben a la longitud de onda del analito no son muy frecuentes en AA. Sin embargo, los componentes moleculares y la dispersión de radiación pueden causar interferencias. Es frecuente que se corrijan con los sistemas de corrección de fondo mostrados en la Sección 28D.2. En algunos casos, cuando se conoce la fuente de interferencia, es posible añadir un exceso del interferente a la muestra y a los patrones. En ocasiones, a la sustancia agregada se la denomina **amortiguador o buffer de radiación**.

Un amortiguador de radiación es una sustancia que se agrega en exceso a las muestras y patrones para atenuar los efectos de las especies y así minimizar la interferencia.

28E ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA ATÓMICA

La espectrometría de fluorescencia atómica (AFS) es la más novedosa de las técnicas de espectroscopia atómica óptica. Al igual que en la absorción atómica, se emplea una fuente externa para excitar al elemento que interesa. Sin embargo, en lugar de medir la atenuación de la fuente, se cuantifica la radiación emitida como resultado de la absorción, frecuentemente en ángulo recto para no medir la radiación de la fuente.

La fluorescencia atómica con fuentes convencionales de cátodo hueco o descarga sin electrodo no ha tenido ventajas significativas sobre la absorción o emisión atómicas. En consecuencia, el desarrollo comercial de la instrumentación de fluo-

rescencia atómica ha sido muy lento. Sin embargo sí se han comprobado las ventajas de su sensibilidad con elementos como Hg, Sb, As, Se y Te.

La espectrometría de fluorescencia atómica con excitación por láser permite lograr límites de detección muy bajos, particularmente si se combina con la atomización electrotérmica. Se han obtenido límites de detección en la escala de fentogramos (10^{-15} g) a atogramos (10^{-18} g) para algunos elementos. Comercialmente, no se ha desarrollado la instrumentación para la AFS con láser, probablemente a causa de su alto costo y de la falta de familiaridad con los láseres de alta potencia. La fluorescencia atómica tiene la desventaja de ser un método en el que se trabaja elemento por elemento, a menos que se recurra a láseres armoniosos con las complejidades que les son inherentes.

◄ La espectrometría de fluorescencia atómica, a pesar de sus ventajas en términos de sensibilidad y selectividad alta, no ha tenido un gran éxito comercial. Esto es atribuible en parte a la falta de reproducibilidad de las fuentes de intensidad alta necesarias y a que debe estudiarse elemento por elemento.

28F ESPECTROMETRÍA DE MASA ATÓMICA[8]

La espectrometría de masa atómica es una técnica que ha existido durante muchos años, si bien la introducción del plasma acoplado inductivamente en la década de 1970 y el desarrollo de la espectrometría de masas[9] llevaron a su comercialización exitosa por diversos fabricantes de instrumentos. Hoy, la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es una técnica muy utilizada para la determinación simultánea de más de 70 elementos en unos cuantos minutos. Algunas otras fuentes, como la descarga glow (de resplandor), también se usan en la espectrometría de masa atómica. Sin embargo, en virtud del predominio del ICP, el desarrollo de los apartados siguientes se enfoca en la ICP-MS.

En la Figura 28.20 se muestra un diagrama de bloques de un instrumento de ICP-MS típico. Los iones formados en el plasma se introducen en el analizador de masas, donde se clasifican según su relación de masa/carga y se detectan. Las soluciones de muestras se introducen en el plasma mediante un nebulizador, como en la emisión atómica-ICP. Los sólidos se disuelven en solución o se introducen directamente con métodos de ablación por láser. Los gases pueden introducirse directamente.

28F.1. Interfase del espectrómetro de masas

Existe un problema importante en la extracción de iones del plasma. Si bien el ICP funciona a presión atmosférica, el espectrómetro de masas lo hace a alto vacío, normalmente a menos de 10^{-6} torr. La región de interfase entre el ICP y el espectrómetro es una zona crítica pues se necesita asegurar que una fracción sustancial de los io-



Figura 28.20. Diagrama de bloques de un espectrómetro de masas con ICP.

[8] Véase información adicional en D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5.ª ed., Capítulo 11, Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.
[9] R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray y C. E. Taylor, *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 2283.

nes producidos se transporte al analizador de masas. Por lo general, la interfase consta de dos conos metálicos, llamados **muestreador** y **skimmer**. Cada uno de estos conos tiene un pequeño orificio (≈1 mm) que permite el paso de los iones por los elementos ópticos iónicos, que los llevan hacia el analizador de masas[10]. El haz introducido en el espectrómetro de masas tiene casi la misma composición iónica que la región del plasma de la cual se extraen los iones. Entre los iones de fondo se incluyen Ar^+, ArO^+, ArH^+, H_2O^+, O^+, O_2^+ y Ar_2^+, así como aductos del argón con metales. Además, algunos iones poliatómicos de componentes de la muestra están presentes en el espectro del ICP-masas. Estos iones de fondo pueden interferir en la determinación de los analitos.

28F.2. Analizadores de masas

Los analizadores de masas más utilizados en ICP-MS son los cuadrupolos, los de sector magnético y los analizadores de doble enfoque; pero también se emplean los de tiempo de vuelo. Estos dispositivos varían en resolución, tiempo de proceso y tiempo de barrido. La resolución de un analizador de masas se define como:

$$R = m/\Delta m \qquad (28.2)$$

donde m es la masa nominal y Δm la diferencia de masa que se puede resolver. Una resolución de 100 significa que la masa unitaria (1 Da) se puede distinguir en una masa nominal de 100.

El analizador de masas cuadrupolo consta de cuatro rodillos, como se ilustra en la Figura 28.21. Estos analizadores son básicamente filtros de masas que permiten sólo el paso de iones con cierta relación de masa/carga (m/z). El movimiento del ion en el campo eléctrico es la base de la separación. Los rodillos opuestos se conectan con voltajes de corriente continua y radiofrecuencias (rf). El ajuste correcto de los voltajes crea un trayecto estable para los iones con cierta proporción de masa/carga, en su paso por el analizador hacia el detector. El espectro de masas se obtiene al barrer los voltajes aplicados a los rodillos. Estos analizadores tienen alto rendimiento de procesado pero carecen de buena resolución. La masa unitaria (1 Da) suele ser la típica resolución de un analizador de cuadrupolos. Una resolución tan

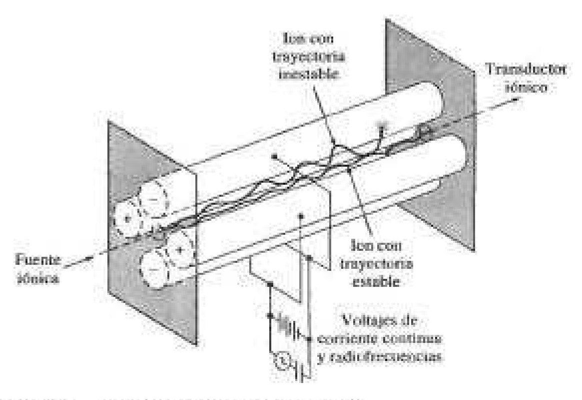


Figura 28.21. Analizador de masas de cuadrupolos.

[10] Véase más información en R. S. Houk, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, 333.

baja normalmente no es adecuada para separar especies monoatómicas de iones poliatómicos con valores de m/z similares.

También se utilizan instrumentos de sector magnético en ICP-MS. En ellos, la separación se basa en la desviación de iones en un campo magnético. Las trayectorias de los iones dependen de sus valores de m/z. Es habitual que el campo magnético se barra para conducir los iones con valor distinto de m/z hacia un detector. También están disponibles comercialmente los instrumentos de doble enfoque para ICP-MS. En este caso, un sector eléctrico precede al magnético. El campo electrostático sirve para enfocar un haz de iones, que tiene un intervalo restringido de energías cinéticas, hacia una rejilla que conduce al sector magnético. Estos instrumentos pueden tener valores de resolución hasta de 10 000. Algunos disponibles en el comercio permiten operar en modo de baja resolución ($R \approx 300$), intermedia ($R \approx 4000$) y alta ($R \approx 10\,000$). Los instrumentos de alta resolución son mucho más costosos que los cuadrupolos de cuatro rodillos. Sin embargo, permiten separaciones mucho mejores de los iones de interés de los iones de fondo y consiguen límites de detección superiores.

Otra técnica es la espectrometría de masas con tiempo de vuelo (TOF). En ella, se muestrea con rapidez un paquete de iones, que entran en una región sin campo, con energías cinéticas casi idénticas. El tiempo necesario para que los iones lleguen a un detector guarda relación inversamente proporcional con su masa. Es decir, los iones con valores bajos de m/z llegan más rápidamente al detector que otros con valores altos de este parámetro. Se detecta de manera secuencial cada valor de m/z. Incluso así, el tiempo de análisis es habitualmente del orden de microsegundos.

28F.3. Transductores

Los transductores más empleados en ICP-MS son los multiplicadores de electrones. El multiplicador discreto de electrones de dínodo opera de manera muy semejante al transductor fotomultiplicador para radiación ultravioleta/visible, que se describe en la Sección 25A.4. Los electrones llegan a un cátodo, donde se emiten electrones secundarios. Éstos son atraídos a dínodos, donde cada uno tiene un voltaje positivo cada vez más alto. Existen multiplicadores de electrones de hasta 20 dínodos. Estos dispositivos permite multiplicar la intensidad de la señal por un factor de hasta 10^7.

Los multiplicadores continuos de electrones de dínodo también son muy utilizados. Se trata de dispositivos en forma de trompeta, hechos de vidrio recubierto con plomo. A lo largo del dispositivo se aplica un potencial de 1.8-2 kV. Los iones que llegan a la superficie desalojan electrones, que brincan a lo largo de la superficie interna, con la expulsión de más electrones en cada impacto.

28F.4. Interferencias en la espectrometría de masa de plasma acoplado inductivamente

Las interferencias en ICP-MS son de dos tipos: interferencias espectroscópicas y efectos de matriz. Las primeras ocurren cuando una especie iónica del plasma tiene el mismo valor m/z que el ion del analito. Muchas de estas interferencias provienen de iones poliatómicos, elementos que tienen radioisótopos cuya masa es esencialmente la misma, iones de carga doble e iones de óxidos refractarios[11]. En su mayor parte, se pueden eliminar o reducir con espectrómetros de alta resolución.

[11] Véanse análisis adicionales de las interferencias en ICP-MS en K. E. Jarvis, A. L. Gray y R. S. Houk, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Capítulo 5. Nueva York: Blackie, 1992. G. Horlick e Y. Shao, en *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2.ª ed., A. Montaser y D. W. Golightly (eds.), pp. 571-596. Nueva York: VCH-Wiley, 1992.

▶ Los analizadores de masas de alta resolución, como los de doble enfoque, permiten reducir o eliminar muchas interferencias espectrales en ICP-MS.

Los efectos de matriz se vuelven más notables a concentraciones mayores de 500-1,000 μg/ml. Es habitual que estos efectos reduzcan la señal del analito, si bien en ocasiones se observa su intensificación. Por lo general, se trata de efectos que pueden minimizarse con la dilución de la muestra, alteración del procedimiento de introducción o separación de la especie interferente.

28F.5. Aplicaciones de la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente

La técnica de ICP-MS es idónea para el análisis de multielemental y determinaciones de proporciones de radioisótopos. Esta técnica tiene un intervalo muy dinámico, habitualmente de cuatro órdenes de magnitud, además de mostrar espectros que generalmente son más sencillos y fáciles de interpretar que los de emisión óptica. El uso del ICP-MS se está extendiendo en las industrias de semiconductores y electrónica, geoquímica, análisis medioambientales, investigaciones biológicas y médicas, y muchas otras áreas.

Los límites de detección de la ICP-MS se incluyen en la Tabla 28.4, donde se comparan con los de otros métodos de espectrometría atómica. Muchos elementos pueden detectarse por debajo de concentraciones en partes por billón. Los instrumentos con cuadrupolos habitualmente posibilitan la detección en dicho nivel en todo su intervalo de masas. Con los instrumentos de alta resolución, es habitual que se logren límites de detección inferiores a las partes por billón, ya que los niveles de ruido en estos instrumentos son muy bajos.

El análisis cuantitativo normalmente se realiza mediante la preparación de curvas de calibración con patrones externos. Las desviaciones instrumentales, inestabilidades y efectos de matriz se compensan con la adición habitual de un patrón interno a los patrones (estándares) y la muestra. En ocasiones, se emplean varios patrones internos para optimizar la correspondencia de las características del patrón con las de los diversos analitos.

En el caso de soluciones sencillas, cuya composición se conoce, o cuando la matriz puede correlacionarse satisfactoriamente entre las muestras y patrones, se logra una exactitud que puede ser mejor del 2% para analitos en concentraciones equivalentes a 50 veces el límite de detección. En el caso de soluciones de composición desconocida, la exactitud típica es del 5%.

WWWWWW
WWWWWW
WWWWWW

TAREA EN LA RED

Utilice la herramienta de búsqueda Google para encontrar la página de Internet del Laboratory for Spectrochemistry at Indiana University. Localice la lista de proyectos de investigación que se realizan en dicho laboratorio con respecto a la espectrometría de masas con plasma. Haga clic en alguno de los proyectos relacionados con la espectrometría de masas de tiempo de vuelo. Describa con detalle el propósito del proyecto, la instrumentación utilizada y los resultados obtenidos.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

*28.1. Describa las diferencias básicas entre la espectroscopia de emisión atómica y la de absorción atómica.

28.2. Defina:
*(a) atomización.
(b) ensanchamiento por presión.
*(c) ensanchamiento Doppler.
(d) nebulizador.
*(e) plasma.
(f) lámpara de cátodo hueco.

*(g) sputtering (desalojo).
(h) supresor de ionización.
*(i) interferencia espectral.
(j) interferencia química.
*(k) amortiguador de radiación.
(l) agente de liberación.
*(m) filtro de masas de cuadrupolo.
(n) multiplicador de electrones.

*28.3. ¿Por qué la emisión atómica es más sensible a la inestabilidad de la llama que la fluorescencia o la absorción atómica?

28.4. ¿Por qué las interferencias de ionización no suelen ser tan graves en ICP como en las flamas?

*28.5. ¿Por qué los monocromadores de los espectrómetros de emisión atómica con ICP tiene mayor resolución que los de los espectrómetros de absorción atómica con llama?

28.6. ¿Por qué se emplea la modulación de fuentes en la espectroscopia de absorción atómica?

*28.7. En la AA de flama de hidrógeno/oxígeno, la absorbancia del hierro disminuye en presencia de concentraciones altas del ion sulfato.
(a) Proponga una explicación de este fenómeno.
(b) Plantee tres posibles métodos para superar esta interferencia potencial del sulfato en una determinación cuantitativa del hierro.

28.8. ¿Por qué las líneas de una lámpara de cátodo hueco son generalmente más estrechas que las emitidas por átomos en una llama?

*28.9. Mencione cuatro características de los plasmas acoplados inductivamente que los hagan idóneos para la espectrometría de emisión atómica y de masas atómica.

28.10. ¿Por qué el ICP se utiliza poco para las medidas por absorción atómica?

*28.11. ¿Por qué los límites de detección en la ICP-MS son generalmente más bajos con los espectrómetros de doble enfoque que con los de masas de cuadrupolos?

28.12. Analice las diferencias que existen entre la emisión atómica con ICP e ICP-MS cuando se dispone el plasma de manera axial en lugar de radial.

*28.13. En la determinación del uranio por absorción atómica, se identifica una relación lineal de la absorbancia a 351.5 nm con la concentración en el intervalo de 500-2000 ppm de U. Para concentraciones más bajas, la relación deja de ser lineal, a menos que se agreguen casi 2000 ppm de una sal de metal alcalino. Explique este fenómeno.

28.14. ¿Cuál es la función de un patrón interno en ICP-MS?

*28.15. Una muestra de sangre de 5.00 mL se trata con ácido tricloroacético para precipitar proteínas. Tras la centrifugación, la solución resultante se lleva hasta pH 3 y se extrae con dos porciones de 5 mL de metil isobutil cetona, que contiene el agente complejante de plomo APCD. El extracto se aspira directamente hacia una llama de aire/acetileno y se obtiene una absorbancia de 0.502 a 283.3 nm. Se trata de la misma manera a cinco alícuotas de soluciones patrón que contienen 0.400 y 0.600 ppm de plomo, y se obtienen absorbancias de 0.396 y 0.599. Calcule la concentración de plomo en la muestra (en ppm) suponiendo que se sigue la ley de Beer.

28.16. El cromo en una serie de muestras de acero se determina mediante ICP-AES. El espectrómetro se calibra con una serie de patrones que contienen 0, 2.0, 4.0, 6.0 y 8.0 μg por mililitro de $K_2Cr_2O_7$. Los valores del instrumento para estas soluciones son 3.1, 21.5, 40.9, 57.1 y 77.3, respectivamente, en unidades arbitrarias.
a) Elabore la gráfica de calibración con los datos anteriores.
b) Determine la ecuación de la línea de regresión.
c) Calcule las desviaciones estándar de la pendiente e intersección de la línea (ordenada en el origen).
d) Para réplicas de muestras de 1.00 g de cemento disueltos en HCl y diluidos a 100.0 mL y después de la neutralización, se obtienen los siguiente datos:

	Valores de emisión			
	Blanco	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Replicada 1	5.1	28.6	40.7	73.1
Replicada 2	4.8	28.2	41.2	72.1
Replicada 3	4.9	28.9	40.2	

Calcule el porcentaje de Cr_2O_3 en cada muestra. ¿Cuáles son las desviaciones estándar absoluta y relativa para el promedio de cada determinación?

28.17. El cobre en una muestra acuosa se determina mediante espectroscopia de absorción atómica de llama. En primer lugar, se vierten 10.0 mL de la disolución desconocida mediante pipeta en cada uno de los cinco matraces volumétricos de 50.0 mL. Después, se agregan a los matraces distintos volúmenes de un patrón, que contienen 12.2 ppm Cu, y se difuyen las muestras hasta el aforo:

Solución desconocida (mL)	Patrón (mL)	Absorbancia
10.0	0.0	0.201
10.0	10.0	0.292
10.0	20.0	0.378
10.0	30.0	0.467
10.0	40.0	0.554

(a) Elabore la gráfica de la absorbancia en función del volumen de patrón.

*(b) Obtenga una expresión que relacione la absorbancia con las concentraciones de los patrones y soluciones desconocidas (c_s y c_x) con los volúmenes respectivos (V_s y V_x), así como con el volumen al cual se diluyen las soluciones (V_t).

*(c) Obtenga la pendiente y la ordenada en el origen de la recta obtenida en el párrafo (a) en función de las variables del párrafo (b).

(d) Demuestre que la concentración del analito está dada por la relación $c_x = bc_s/mV_x$, donde m y b son la pendiente y la ordenada en el origen de la recta en el párrafo (a).

*(e) Determine los valores de m y b con el método de mínimos cuadrados.

(f) Calcule la desviación estándar de la pendiente y de la ordenada en el origen del párrafo anterior.

*(g) Calcule la concentración de cobre (en ppm) de la muestra con la relación dada en (d).

28.18. Problema desafío. Se analizan muestras de agua salada con ICP-MS en un estudio de multielemental. El vanadio es uno de los elementos analizados. Se preparan soluciones patrón en una matriz de agua salada sintética y se analizan por ICP-MS. Se obtienen los siguientes resultados:

Concentración (pg/mL)	Intensidad (unidades arbitrarias)
0.0	2.1
2.0	5.0
4.0	9.2
6.0	12.5
8.0	17.4
10.0	20.9
12.0	24.7

(a) Determine la línea de regresión con el método de mínimos cuadrados.

(b) Determine las desviaciones estándar de la pendiente y de la ordenada en el origen.

(c) Pruebe la hipótesis de que la pendiente es igual a 2.00.

(d) Pruebe la hipótesis de que la ordenada en el origen es igual a 2.00.

(e) Tres disoluciones de agua salada dan lecturas para V de 3.5, 10.7 y 15.9. Determine sus concentraciones y la desviación estándar de esas concentraciones.

(f) Determine los límites de confianza al 95% para las tres disoluciones desconocidas del párrafo anterior.

(g) Estime el límite de detección para determinar el V en agua salada a partir de los datos que se tienen (véase la Sección 8D.1). Utilice un valor de k de 3 en su estimación del límite.

(h) La segunda muestra de agua salada, con valor de 10.7 unidades, es un patrón de referencia certificado, con concentración conocida de 5.0 pg/mL. ¿Cuál es el porcentaje de error absoluto en su determinación?

(i) Pruebe la hipótesis de que el valor determinado en el párrafo (e) para la segunda muestra de agua salada (10.7) es idéntico a la concentración certificada de 5.0 pg/mL).

PARTE VI

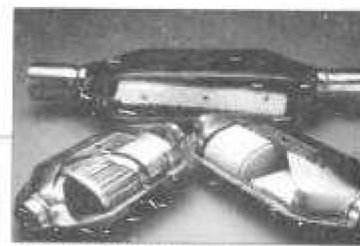
Cinética y separaciones

CAPÍTULO 29

Métodos cinéticos de análisis

Los automóviles de hoy en día están equipados con un convertidor catalítico tridireccional para disminuir las emisiones de óxidos de nitrógeno, hidrocarburos no quemados y monóxido de carbono hasta niveles aceptables. El convertidor debe oxidar el CO y los hidrocarburos no quemados a CO_2 y H_2O, además de reducir los óxidos de nitrógeno a N_2 gas. Así pues, se usan dos catalizadores diferentes, uno de oxidación y otro de reducción. En la fotografía adjunta se muestran tres tipos distintos de convertidores. En muchos vehículos, se utiliza la estructura de catalizadores en forma de panal que aparece en la parte derecha inferior, para optimizar la exposición de los catalizadores a los gases de escape. Es habitual que los catalizadores sean metales, como el platino, rodio o paladio.

La cantidad de catalizador se puede determinar midiendo el grado en el que la velocidad de la reacción química se ve afectado. Los métodos catalíticos, que se cuentan entre los métodos analíticos más sensibles, se usan para el análisis de metales traza en el medio ambiente, compuestos orgánicos en muestras diversas, y enzimas en sistemas biológicos.



Los métodos cinéticos de análisis difieren de los métodos de equilibrio o termodinámicos estudiados en capítulos previos en un aspecto fundamental. En los **métodos cinéticos de análisis**, *las medidas se realizan en condiciones dinámicas, en las que cambian las concentraciones de los reactivos y productos en función del tiempo. Por el contrario, los métodos termodinámicos se aplican a sistemas que llegan a un equilibrio o estado estable, de modo que las concentraciones son estáticas. La distinción entre los dos tipos de métodos se ilustra en la Figura 29.1, en la que muestra la evolución de la siguiente reacción con el tiempo:*

> En los **métodos cinéticos de análisis**, las medidas se efectúan mientras ocurren cambios netos en el transcurso de la reacción. En los **métodos de equilibrio de análisis**, las medidas se realizan en condiciones de equilibrio o estado estable.

$$A + R \rightleftharpoons P \qquad (29.1)$$

donde A es el analito, R es el reactivo y P es el producto. Los métodos termodinámicos operan en la región que está más allá del tiempo t_e, cuando las concentraciones de los reactivos y productos se han hecho constantes y el sistema está en equilibrio. Por el contrario, los métodos cinéticos se llevan a cabo durante el intervalo de 0-t_e, en el que las concentraciones de reactivos y productos cambian constantemente.

La selectividad de los métodos cinéticos se logra eligiendo unos reactivos y unas condiciones en las que se produzcan diferencias en la velocidad de reacción del analito y los posibles interferentes. En los métodos termodinámicos, la selectividad se logra al seleccionar reactivos y condiciones que generen diferencias en las constantes de equilibrio.

Los métodos cinéticos amplían mucho el número de reacciones químicas que se pueden emplear con fines analíticos, ya que permiten usar reacciones que son demasiado lentas o incompletas como para emplearse en procedimientos termodinámicos. Las técnicas cinéticas pueden basarse en reacciones de formación de complejos, ácido-base, redox y otras. Muchos métodos cinéticos tienen como funda-

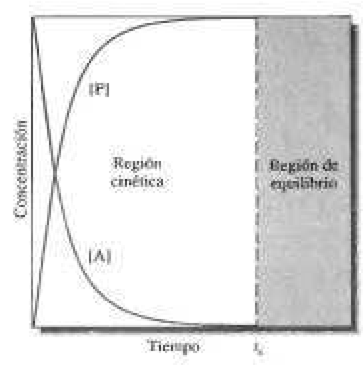


Figura 29.1. Cambio de la concentración del analito [A] y producto [P] en función del tiempo. Hasta el momento t_e, las concentraciones de analito y producto cambian de manera constante. Éste es el régimen cinético. Después de t_e, las concentraciones de analito y producto son estáticas.

mento reacciones catalizadas. En un tipo de método catalítico, el analito es el catalizador y se determina a partir de su efecto en una reacción indicadora que incluye reactivos o productos de fácil medida. Estos métodos se cuentan entre los más sensibles de los que disponen los químicos. En otro caso de reacción catalizada, el catalizador se introduce para acelerar la reacción del analito con el reactivo. Este formato es frecuentemente muy selectivo, o incluso específico, particularmente cuando se emplea una enzima como catalizador.

Es indudable que el uso más generalizado de los métodos cinéticos corresponde a los laboratorios bioquímicos y clínicos, donde el número de análisis cinéticos es mayor que el de estudios termodinámicos[1].

29A VELOCIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

En esta sección se presenta una breve introducción a la cinética química, necesaria para entender los fundamentos de los métodos cinéticos de análisis.

29A.1. Mecanismos de reacción y leyes de velocidad

El **mecanismo** de una reacción química consiste en una sucesión de ecuaciones químicas que describen cada uno de los pasos elementales individuales que llevan a la formación de productos a partir de reactivos. Gran parte de lo que conocen los químicos acerca de los mecanismos se ha derivado de estudios en los que se mide la velocidad con la que se consumen reactivos o se forman productos en función de variables como las concentraciones de reactivo y producto, temperatura, presión, pH y fuerza iónica. Esos estudios han llevado a establecer una **ley de velocidad** empírica, que relaciona la velocidad de la reacción con la concentración de los reactivos, productos y compuestos intermedios en cualquier instante. Los mecanismos se deducen al postular una serie de pasos elementales que son químicamente razonables y compatibles con la ley de velocidad empírica. Es frecuente que esos meca-

La **ley de velocidad** de una reacción es una relación determinada experimentalmente entre la velocidad de una reacción y la concentración de reactivos, productos y otras especies, como los catalizadores, activadores e inhibidores.

[1] H. O. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*, Nueva York: Wiley, 1988.

nismos se comprueben de manera adicional con estudios diseñados para descubrir o monitorizar las especies intermedias transitorias que predice el mecanismo.

Términos de concentraciones en las leyes de velocidad

Las leyes de velocidad son expresiones algebraicas consistentes en términos de concentraciones y constantes, cuyo aspecto es frecuentemente parecido al de una expresión de constante de equilibrio (véase la Ecuación 29.2). Sin embargo, observe que el término entre corchetes en una expresión de velocidad representa concentraciones molares *en un instante particular*, no concentraciones molares de equilibrio (como ocurre en las expresiones de constantes de equilibrio). Este significado habitualmente se pone de relieve añadiendo un subíndice para mostrar el tiempo al cual se refiere la concentración. Así pues, $[A]_t$, $[A]_0$ y $[A]_\infty$ indican las concentraciones de A a tiempo t, cero e infinito, respectivamente. Se considera como tiempo infinito cualquier tiempo mayor que el necesario para lograr el equilibrio. En otras palabras, $t_\infty > t_e$ en la Figura 29.1.

◄ Las concentraciones molares se simbolizan también con corchetes. Sin embargo, en el contexto de los métodos cinéticos, su valor numérico cambia con el paso del tiempo.

Orden de la reacción

Suponga que la ley empírica de velocidad de la reacción general mostrada en la Ecuación 29.1 se determina experimentalmente y adopta la forma siguiente:

$$\text{velocidad} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k[A]^m[R]^n \qquad (29.2)$$

donde la velocidad es la derivada de la concentración de A, R o P con respecto al tiempo. Observe que las dos primeras velocidades tienen signo negativo, ya que las concentraciones de A y R disminuyen conforme avanza la reacción. En esta expresión de velocidad, k es la **constante de velocidad**, m es el **orden de la reacción con respecto a A** y n es el **orden de la reacción en lo referente a R**. El **orden general de la reacción** es $p = m + n$. Así pues, si $m = 1$ y $n = 2$, se dice que la reacción es de primer orden para A, de segundo orden para R y de tercer orden en general.

◄ Puesto que A y R se consumen, las velocidades de variación de [A] y [R] con el tiempo son negativas.

Unidades de las constantes de velocidad

La velocidad de reacción siempre se expresa en concentración por unidad del tiempo, de modo que las unidades de las constantes de velocidad vienen determinadas por el orden general p de la reacción de acuerdo con la relación

$$\frac{\text{concentración}}{\text{tiempo}} = (\text{unidades de } k)(\text{concentración})^p$$

donde $p = m + n$. Reordenando se obtiene

$$\text{unidades de } k = (\text{concentración})^{1-p} \times \text{tiempo}^{-1}$$

Por tanto, las unidades de una constante de velocidad de primer orden son s^{-1}, y las de una constante de velocidad de segundo orden, $M^{-1}\,s^{-1}$.

◄ Las unidades de la constante de velocidad k de una reacción de primer orden son s^{-1}.

29A.2. Ley de velocidad de reacciones de primer orden

El caso más sencillo de análisis matemático de la cinética de reacciones es la descomposición espontánea e irreversible de una especie A:

$$A \xrightarrow{k} P \qquad (29.3)$$

◄ La descomposición radiactiva es un ejemplo de descomposición espontánea.

La reacción es de primer orden en A, y la velocidad es

$$\text{velocidad} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}] \tag{29.4}$$

Reacciones de pseudoprimer orden

Una reacción de descomposición de primer orden no es, en sí, generalmente de utilidad en química analítica, ya que habitualmente los análisis se basan en reacciones que incluyen por lo menos dos especies, un analito y un reactivo[7]. Sin embargo, es frecuente que la ley de velocidad de una reacción que implica dos especies sea suficientemente compleja, de forma que se necesite simplificar con fines analíticos. De hecho, muchos métodos cinéticos útiles se aplican bajo condiciones que permiten al químico simplificar las leyes de velocidad complejas hasta una forma análoga a la Ecuación 29.4. Una reacción de orden superior que se lleve a cabo de modo que admita dicha simplificación se denomina **reacción de pseudoprimer orden**. Los métodos para convertir las reacciones de orden superior en reacciones de pseudoprimer orden se estudian en secciones posteriores.

Descripción matemática del comportamiento de primer orden

La mayor parte de las determinaciones cinéticas se realiza en condiciones de pseudoprimer orden, de modo que vale la pena examinar con detalle algunas características de las reacciones cuyas leyes de velocidad se aproximan a la Ecuación 29.4.

Reordenando la Ecuación 29.4, se obtiene

$$\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k\,dt \tag{29.5}$$

La integral de esta ecuación desde tiempo cero, cuando $[\text{A}] = [\text{A}]_0$, hasta tiempo t, cuando $[\text{A}] = [\text{A}]_t$, es

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k\int_0^t dt$$

La evaluación de las integrales lleva a

$$\ln\frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt \tag{29.6}$$

Por último, tomando exponenciales en ambos miembros de la Ecuación 29.6, se obtiene

$$\frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = e^{-kt} \qquad \text{o} \qquad [\text{A}]_t = [\text{A}]_0 e^{-kt} \tag{29.7}$$

Esta forma integrada de la ley de velocidad proporciona la concentración de A en función de su concentración inicial $[\text{A}]_0$, la constante de velocidad k y el tiempo t. En la Figura 29.1 se muestra una representación gráfica de esta relación. El uso de

[7] La descomposición radiactiva es una excepción a esta afirmación. La técnica de análisis por activación neutrónica se basa en la medida de la descomposición espontánea de radionucleidos producidos al irradiar una muestra en un reactor nuclear.

esta ecuación para encontrar una concentración de reactivo en un momento dado se ilustra en el Ejemplo 29.1.

EJEMPLO 29.1

Una reacción dada es de primer orden con $k = 0.0370\ s^{-1}$. Calcule la concentración de reactivo que queda a los 18.2 s de iniciada la reacción, si la concentración inicial es 0.0100 M.

Al sustituir en la Ecuación 29.7, se obtiene

$$[A]_{18.2} = (0.0100\ M)e^{-(0.0370\ s^{-1}) \times (18.2\ s)} = 0.00510\ M$$

Cuando la velocidad de una reacción se sigue mediante la velocidad de aparición de un producto P, y no por la velocidad de desaparición del analito A, es útil modificar la Ecuación 29.7 para relacionar la concentración de P a un tiempo t con la concentración inicial del analito $[A]_0$. La concentración de A en cualquier momento es igual a su concentración original menos la concentración del producto (cuando se forma 1 mol de producto por cada mol de analito). Así pues,

$$[A]_t = [A]_0 - [P]_t \qquad (29.8)$$

Sustituyendo esta expresión de $[A]_t$ en la Ecuación 29.7 y reorganizando se llega a:

$$[P]_t = [A]_0(1 - e^{-kt}) \qquad (29.9)$$

◄ La fracción de reactivo usado (o producto formado) en una reacción de primer orden es la misma para cualquier periodo.

En la Figura 29.1 se muestra también una gráfica de esta relación.

La forma de las Ecuaciones 29.7 y 29.9 es la de una exponencial pura, muy usada en ciencias e ingeniería. Una exponencial pura en este caso tiene la característica útil de que los intervalos de tiempo iguales generan disminuciones fraccionarias iguales en la concentración del reactivo o aumentos iguales en la concentración del producto. A modo de ejemplo, considere un intervalo $t = \tau = 1/k$, lo que sustituyendo en la Ecuación 29.7 lleva a

$$[A]_\tau = [A]_0 e^{-k\tau} = [A]_0 e^{-k/k} = (1/e)[A]_0$$

y, de igual manera, para un periodo $t = 2\tau = 2/k$, se tiene

$$[A]_{2\tau} = (1/e^2)[A]_0$$

◄ RETO: deduzca una expresión para $t_{1/2}$ en términos de τ.

y así sucesivamente para periodos subsiguientes, como se ilustra en la Figura 29.2.

El periodo $\tau = 1/k$ se denomina en ocasiones **tiempo de vida natural** de la especie A. Durante el tiempo τ, la concentración de A disminuye hasta $1/e$ de su valor original. Un segundo periodo, de $t = \tau$ a $t = 2\tau$, produce una disminución fraccionaria equivalente en la concentración hasta $1/e$ del correspondiente valor al comienzo del segundo intervalo, que es $(1/e)^2$ de $[A]_0$. Un ejemplo más familiar de esta propiedad de las exponenciales es el tiempo de vida media $t_{1/2}$ de los radionucleidos. Durante un periodo $t_{1/2}$, la mitad de los átomos de una muestra de un elemento radiactivo se descompone en sus productos; un segundo periodo de $t_{1/2}$ reduce la cantidad del elemento a una cuarta parte su valor original, y así sucesivamente para

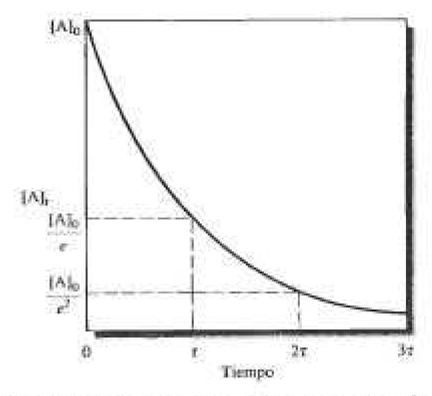


Figura 29.2. Curva de progreso de una reacción de primer orden, en la que se muestra que intervalos de tiempo transcurrido iguales producen disminuciones fraccionarias iguales en la concentración del analito.

periodos subsiguientes. Con independencia del intervalo elegido, los incrementos de tiempo transcurrido iguales producen disminuciones fraccionarias iguales en la concentración de reactivo en un proceso de primer orden.

EJEMPLO 29.2

Calcule el tiempo necesario para que una reacción de primer orden con $k = 0.0500\ \text{s}^{-1}$ avance hasta el 99.0%.

El avance del 99.0% requiere que $[A]/[A]_0 = (100 - 99) = 0.010$. Sustituyendo en la Ecuación 29.6 se obtiene

$$\ln 0.010 = -kt = -(0.0500\ \text{s}^{-1})t$$

$$t = \frac{\ln 0.010}{0.0500\ \text{s}^{-1}} = 92\ \text{s}$$

29A.3. Leyes de velocidad para reacciones de segundo orden y reacciones de pseudoprimer orden

Considere una reacción analítica en la que 1 mol del analito A reacciona con 1 mol del reactivo B y se obtiene un solo producto P. De momento se supondrá que la reacción es irreversible y se escribe

$$A + R \xrightarrow{k} P \tag{29.10}$$

Si la reacción ocurre en un único paso elemental, la velocidad es proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos y la ley de velocidad es

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][R] \tag{29.11}$$

La reacción es de primer orden en cada uno de los reactivos y de segundo orden en general. Si la concentración de R se elige de modo que $[R] \gg [A]$, la concentración de R cambia muy poco en el curso de la reacción y es posible escribir $k[R]$ = constante = k'. Luego la Ecuación 29.11 cambia a

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'[A] \qquad (29.12)$$

que es idéntica en su forma a la del caso de primer orden de la Ecuación 29.4. Por lo tanto, se dice que se trata de una reacción de pseudoprimer orden en A (véase el Ejemplo 29.3).

◄ Las reacciones de segundo orden o de orden superior pueden convertirse habitualmente en reacciones de pseudoprimer orden mediante el control de las condiciones experimentales.

EJEMPLO 29.3

Para el caso de una reacción de pseudoprimer orden en el que el reactivo está en un exceso de 100 veces, calcule el error relativo que resulta de suponer que $k[R]$ es constante cuando la reacción ha avanzado el 40%.

La concentración inicial del reactivo puede expresarse como:

$$[R]_0 = 100[A]_0$$

Con un avance de la reacción de un 40%, queda el 60% de A. Así pues,

$$[A]_{40\%} = 0.60[A]_0$$

$$[R]_{40\%} = [R]_0 - 0.40[A]_0 = 100[A]_0 - 0.40[A]_0 = 99.6[A]_0$$

Si se supone el comportamiento de reacción de pseudoprimer orden, la velocidad a un 40% de avance de la reacción es

$$-\frac{d[A]_{40\%}}{dt} = k[R]_0[A]_{40\%}$$

La velocidad verdadera a un 40% de avance de la reacción es $k(99.6[A]_0)(0.60[A]_0)$. Por tanto, el error relativo es

$$\frac{k(100[A]_0)(0.60[A]_0) - k(99.6[A]_0)(0.60[A]_0)}{k(99.6[A]_0)(0.60[A]_0)} = 0.004 \qquad (\text{o } 0.4\ \%)$$

Como se demuestra en el Ejemplo 29.3, el error relacionado con la determinación de la velocidad de reacción de pseudoprimer orden para un exceso del reactivo de 100 veces es mínimo. Un exceso del reactivo de 50 veces produce un error del 1%, que habitualmente se considera aceptable en métodos cinéticos. Además, el error es todavía más insignificante cuando el avance de la reacción es menor del 40%.

Las reacciones pocas veces son del todo irreversibles, y una descripción rigurosa de la cinética de una reacción de segundo orden que ocurra en un solo paso debe tener en cuenta la reacción inversa. La velocidad de la reacción es la diferencia entre las velocidades en un sentido y en otro:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][R] - k_{-1}[P]$$

donde k_1 es la constante de velocidad de segundo orden para la reacción directa y k_{-1} es la constante de velocidad de primer orden para la reacción inversa. En la deducción de esta ecuación, y para simplificar el análisis, se ha supuesto que se forma un solo producto, si bien podrían describirse otros casos más complejos[3]. Siempre y cuando se mantengan como condiciones que k_{-1}, [P] o ambas sean relativamente pequeñas, la velocidad de la reacción inversa es despreciable y se introduce un error mínimo al suponer un comportamiento de reacción de pseudoprimer orden.

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 13 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, en el primer ejercicio se estudian las propiedades de las reacciones de primero y segundo orden. Se considera el comportamiento de ambos tipos de reacciones con el tiempo, además de estudiar métodos de gráficas lineales. Asimismo, se analizan las condiciones necesarias para obtener el comportamiento de reacción de pseudoprimer orden.

29A.4. Reacciones catalizadas

Las reacciones catalizadas, en particular aquellas en las que las enzimas actúan como catalizadores, son muy usadas en la determinación de diversas especies biológicas y bioquímicas, así como numerosos cationes y aniones inorgánicos. Por tanto, emplearemos las reacciones catalizadas por enzimas para ilustrar las leyes de velocidad catalítica y mostrar cómo estas leyes se pueden reducir a relaciones algebraicas relativamente sencillas, como la Ecuación 29.12 de la reacción de pseudoprimer orden. Estas relaciones simplificadas se pueden usar posteriormente con fines analíticos.

► Las enzimas son moléculas de alto peso molecular que catalizan reacciones en sistemas biológicos. Pueden servir como reactivos analíticos muy selectivos.

Reacciones catalizadas por enzimas

Las enzimas son proteínas de alto peso molecular que catalizan reacciones de importancia biológica y biomédica. En el Recuadro 29.1 se comentan las características básicas de las enzimas. Revisten utilidad particular como reactivos analíticos, dada su selectividad. Por consiguiente, son muy utilizadas en la determinación de moléculas con las cuales se combinan al actuar como catalizadores. Estas moléculas se denominan habitualmente **sustratos**. Además de la determinación de sustratos, las reacciones catalizadas por enzimas sirven para determinar activadores, inhibidores y, por supuesto, las propias enzimas[4].

Se llama **sustrato** a la especie sobre la cual actúa una enzima. A las especies que intensifican la velocidad de una reacción pero no participan en su estequiometría se las denomina **activadores**. Una especie que tampoco participe en la reacción estequiométrica y disminuya la velocidad de la reacción se denomina **inhibidor**.

El comportamiento de muchas enzimas es coherente con el mecanismo general siguiente:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} P + E \qquad (29.13)$$

En este mecanismo, llamado **mecanismo de Michaelis-Menten**, la enzima E reacciona de manera reversible con el sustrato S para formar el complejo enzima-sustrato ES. Posteriormente, el complejo se descompone de manera irreversible para formar uno o más productos y la enzima se regenera. La ley de velocidad de este mecanismo asume una de dos formas, dependiendo de las velocidades relativas de

[3] Véase J. H. Espenson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, 2.ª ed., pp. 49-52. Nueva York: McGraw-Hill, 1995.

[4] Véase un análisis reciente de las reacciones catalizadas en métodos cinéticos en S. R. Crouch, A. Scheeline y E. W. Kirkor, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 53R.

RECUADRO 29.1

Enzimas

Las enzimas son proteínas que catalizan reacciones necesarias para la vida. Al igual que otras proteínas, consisten en cadenas de aminoácidos. En la Figura 29R.1 se muestran las fórmulas estructurales de algunos aminoácidos de importancia. Las moléculas que se forman al enlazarse dos o más aminoácidos se llaman **péptidos**, y cada aminoácido de un péptido, **residuo**. Las moléculas con muchos aminoácidos enlazados son **polipéptidos**, y las que tienen cadenas largas de polipéptidos, **proteínas**. Las enzimas difieren de otras proteínas en el hecho de que una zona específica de su estructura, llamada sitio activo, participa en la catálisis. Como resultado de ello, la catálisis enzimática suele ser específica y favorece a un sustrato en particular sobre otros compuestos estrechamente relacionados.

La estructura de las proteínas es muy importante para sus funciones. La **estructura primaria** es la secuencia de aminoácidos en la proteína. La **estructura secundaria** es la forma que asume la cadena de polipéptidos. Existen dos tipos de estructura secundaria, la hélice alfa y la lámina plegada beta. La hélice alfa, que se ilustra en la Figura 29R.2, es la forma más común en las proteínas animales. En ella, la forma helicoidal se mantiene por enlaces de hidrógeno entre residuos adyacentes. La estructura de lámina plegada beta se ilustra en la Figura 29R.3. En ella, la cadena peptídica se encuentra extendida casi en su totalidad, de modo que los puentes de hidrógeno se forman entre secciones paralelas de las cadenas de péptidos, no entre residuos adyacentes, como en la hélice alfa. La estructura de lámina plegada beta está presente en fibras, como la seda.

La estructura terciaria es la forma tridimensional general en la que se disponen la hélice alfa o la lámina beta como resultado de las interacciones entre residuos distantes en la estructura primaria. Las proteínas también pueden tener una estructura cuaternaria, que corresponde a la forma en la que se agrupan las cadenas polipeptídicas en una proteína de cadenas múltiples.

La efectividad de una enzima como catalizador se llama **actividad enzimática**. La actividad guarda una estrecha relación con la forma tridimensional de la proteína, particularmente de su sitio activo. En general, el sitio activo es la parte de la proteína que se une al sustrato. La especificidad de la enzima depende en gran parte de la estructura en la región del sitio activo. Una explicación de la función del sitio activo es el modelo de «llave y cerradura». En él se considera que es el ajuste preciso estereoquímico del sustrato en el sitio activo el factor que regula la especifici-

$H_2N-CH(H)-C(=O)-OH$ glicina (gli)

$H_2N-CH(CH(CH_3)CH_3)-C(=O)-OH$ valina (val)

$H_2N-CH(CH_3)-C(=O)-OH$ alanina (ala)

$H_2N-CH(CH_2OH)-C(=O)-OH$ serina (ser)

$H_2N-CH(CH_2-C_6H_4-OH)-C(=O)-OH$ tirosina (tir)

$H_2N-CH(CH_2SH)-C(=O)-OH$ cisteína (cis)

Figura 29R.1. Algunos aminoácidos importantes. En la Naturaleza existen 20 aminoácidos distintos.

(continúa)

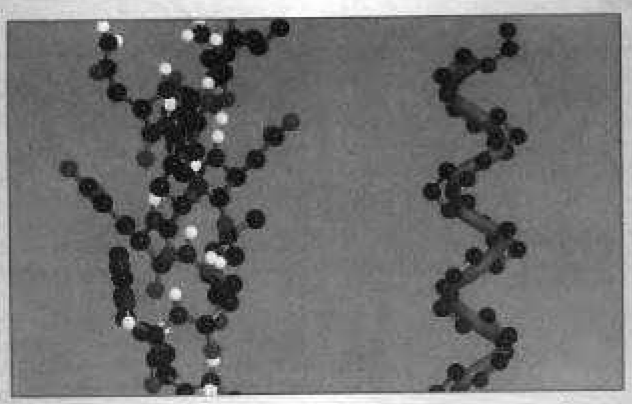


Figura 29R.2. La hélice alfa. En el modelo de la izquierda, se muestran los puentes de hidrógeno entre residuos o aminoácidos adyacentes, lo que da lugar a la estructura helicoidal. En el modelo de la derecha, se muestran sólo los átomos de la cadena polipeptídica para apreciar más claramente la estructura helicoidal. (Tomado de D. L. Reger, S. R. Goode y E. E. Mercer, *Chemistry: Principles and Practice*, Belmont, CA: Brooks/Cole, 1993.)

dad de la catálisis. Se han propuesto varios modelos más complejos, como el de ajuste inducido.

Se han descubierto un gran número de enzimas, pero sólo una fracción de ellas se ha aislado y purificado. La disponibilidad comercial de algunas de las enzimas más útiles ha generado un considerable interés por su uso analítico. En este sentido, las enzimas se han enlazado covalentemente a soportes sólidos o se han encapsulado en geles y membranas con el fin de reutilizarlas y disminuir el coste de los análisis.

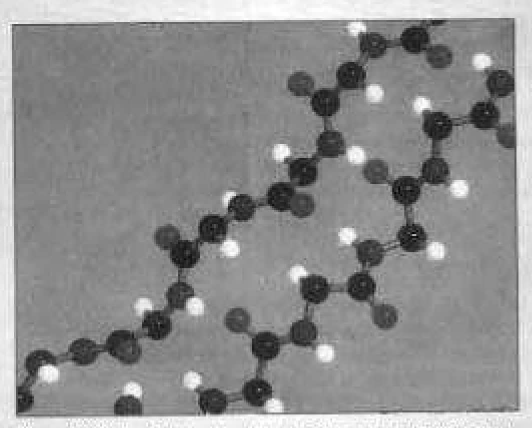


Figura 29R.3. Lámina plegada beta. Observe que los puentes de hidrógeno se localizan entre las secciones de una cadena polipeptídica o entre las dos cadenas, lo que da lugar a una estructura más extendida. (Tomado de D. L. Reger, S. R. Goode y E. E. Mercer, *Chemistry: Principles and Practice*, Belmont, CA: Brooks/Cole, 1993.)

los dos pasos. En el caso más general, la velocidad de los dos pasos es razonablemente comparable en su magnitud. De ser así, ES se descompone tan rápidamente como se forma y puede suponerse que su concentración es pequeña y relativamente constante durante gran parte de la reacción. Si el segundo paso es considerablemente más lento que el primero (caso 1), los reactivos y el complejo ES están siempre esencialmente en equilibrio. Este caso, llamado caso de equilibrio, se deduce fácilmente del caso general. En las secciones siguientes, se demostrará que las condiciones de reacción pueden adaptarse para obtener relaciones sencillas entre la velocidad y concentración del analito en ambos casos.

Caso de estado estacionario

En el tratamiento más general, la ley de velocidad correspondiente al mecanismo del Ecuación 29.13 se deduce mediante el uso de la **aproximación de estado estacionario**. En esta aproximación, se supone que la concentración de ES durante la reacción es pequeña y relativamente constante. El complejo enzima-sustrato se forma en la primera etapa con constante de velocidad k_1. Se descompone por dos vías: la inversa de la primera etapa (constante de velocidad k_{-1}) y la segunda etapa para formar el producto (constante de velocidad k_2). Suponer que [ES] permanece constante equivale a partir de la premisa de que la velocidad de cambio de [ES], $d[\mathrm{ES}]/dt$, es cero. Así pues, el supuesto de estado estacionario se describe matemáticamente de la siguiente manera

$$\frac{d[\mathrm{ES}]}{dt} = k_1[\mathrm{E}][S] - k_{-1}[\mathrm{ES}] - k_2[\mathrm{ES}] = 0 \qquad (29.14)$$

En la Ecuación 29.14, las concentraciones de la enzima [E] y el sustrato se refieren a las concentraciones libres en cualquier momento t. Habitualmente se desea expresar la ley de velocidad en términos de la concentración total de la enzima, cuyo valor es conocido o medible. Por el balance de masas, la concentración enzimática total (inicial) $[\mathrm{E}]_0$ viene dada por

$$[\mathrm{E}]_0 = [\mathrm{E}] + [\mathrm{ES}] \qquad (29.15)$$

La velocidad de formación del producto viene dada por

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_2[\mathrm{ES}] \qquad (29.16)$$

Si se despeja [ES] en la Ecuación 29.14, se obtiene

$$[\mathrm{ES}] = \frac{k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}]}{k_{-1} + k_2} \qquad (29.17)$$

Si ahora se sustituye [E] en la expresión dada en la Ecuación 29.15 y se despeja de nuevo [ES], se tiene

$$[\mathrm{ES}] = \frac{k_1[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{k_{-1} + k_2 + k_1[\mathrm{S}]} \qquad (29.18)$$

Sustituyendo este valor de [ES] en la Ecuación 29.16 y organizando los términos se llega a la ley de velocidad:

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = \frac{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{\dfrac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [\mathrm{S}]} = \frac{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{K_m + [\mathrm{S}]} \qquad (29.19)$$

donde el término $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$ se llama **constante de Michaelis**. La Ecuación 29.19 frecuentemente se denomina **ecuación de Michaelis-Menten**. En la Ecuación 29.17 puede verse que la constante de Michaelis K_m viene dada por

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]} \tag{29.20}$$

La constante de Michaelis es muy similar a la de equilibrio para la disociación del complejo enzima-sustrato. En ocasiones se llama **constante de pseudoequilibrio**, ya que el término k_2 en el numerador impide que sea una constante de equilibrio «verdadera». La constante de Michaelis suele expresarse en milimoles por litro y, como puede verse en la Tabla 29.1, varía desde 0.01 a 100 mM para muchas enzimas.

La ecuación de velocidad dada en la Ecuación 29.19 puede simplificarse de modo que la velocidad de reacción sea proporcional a las concentraciones de la enzima o del sustrato. Por ejemplo, si la concentración del sustrato es suficientemente grande como para ser mucho mayor que la constante de Michaelis, $[S] \gg K_m$, la Ecuación 29.19 se reduce a

► En la determinación de enzimas, la concentración del sustrato debe ser grande en comparación con la constante de Michaelis, $[S] \gg K_m$.

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[E]_0 \tag{29.21}$$

En estas condiciones, cuando la velocidad es independiente de la concentración del sustrato, se dice que la reacción es de **pseudoorden cero** para el sustrato y la velocidad es directamente proporcional a la concentración de la enzima. Se afirma que la enzima está **saturada** con el sustrato.

Si las condiciones son tales que la concentración de S es pequeña o K_m es relativamente grande, entonces $[S] \ll K_m$ y la Ecuación 29.19 se simplifica a

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2}{K_m}[E]_0[S] = k'[S]$$

TABLA 29.1
Constantes de Michaelis para algunas enzimas

Enzima	Sustrato	K_m (mM)
Fosfatasa alcalina	p-Nitrofenilfosfato	0.1
Catalasa	H_2O_2	25
Hexoquinasa	Glucosa	0.15
	Fructosa	1.5
Creatinfosfoquinasa	Creatina	19
Anhidrasa carbónica	HCO_3^-	9.0
Quimotripsina	n-Benzoiltirosinamida	2.5
	n-Formiltirosinamida	12.0
	n-Aceltirosinamida	32
	Gliciltirosinamida	122
Glucosa oxidasa	Glucosa saturada con O_2	0.013
Lactato deshidrogenasa	Lactato	8.0
	Piruvato	0.125
L-aminoácido oxidasa	L-leucina	1.0
Ureasa	Ureasa	2.0
Uricasa	Ácido úrico saturado con O_2	0.0175

D-glucosa D-fructosa

Modelos moleculares de la glucosa y la fructosa. La glucosa y fructosa son monosacáridos importantes. La glucosa es un polihidroxialdehído, y la fructosa, una polihidroxicetona. La glucosa es la fuente principal de energía de las células vivas, mientras que la fructosa es el azúcar principal en frutas y verduras. Ambas son sustratos de una o más enzimas.

donde $k' = k_2[E]_0/K_M$. Por lo tanto, la cinética es de primer orden para el sustrato. Para usar esta ecuación a fin de determinar las concentraciones de analitos, es necesario medir $d[P]/dt$ al comienzo de la reacción, donde $[S] = [S]_0$, de modo que

$$\frac{d[P]}{dt} = k'[S]_0 \qquad (29.22)$$

◄ En la determinación de sustratos, las condiciones deben adaptarse de modo que la concentración del sustrato sea baja en comparación con la constante de Michaelis: $[S] \ll K_M$.

Las regiones donde son aplicables las Ecuaciones 29.21 y 29.22 se ilustran en la Figura 29.3, donde se representa gráficamente la velocidad inicial de una reacción catalizada por enzimas en función de la concentración del sustrato. Cuando la concentración del sustrato es baja, la forma de la curva se rige por la Ecuación 29.22, que es lineal con la concentración del sustrato. Esta región se usa para determinar la cantidad de sustrato presente.

Si se pretende determinar la cantidad de enzima, se utiliza la región de alta concentración del sustrato (donde se aplica la Ecuación 29.21) y la velocidad es independiente de esa concentración. La velocidad límite de la reacción a valores altos de [S]

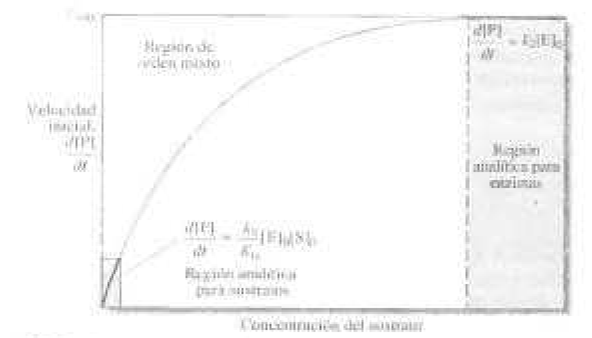


Figura 29.3. Representación gráfica de la velocidad inicial de formación de producto en función de la concentración del sustrato, donde se muestran las partes de la curva útiles para determinar el sustrato y la enzima.

es la máxima que puede lograrse con una concentración dada de enzima, $v_{máx}$, como se indica en la figura. Se puede demostrar que el valor de la concentración del sustrato a una velocidad de exactamente $v_{máx}/2$ es igual a la constante de Michaelis K_m. El Ejemplo 29.4 ilustra el uso de la ecuación de Michaelis-Menten.

EJEMPLO 29.4

La enzima ureasa, que cataliza la hidrólisis de la urea, es ampliamente utilizada para determinar los valores de urea en la sangre. Los detalles de este uso se dan en el Recuadro 29.3. La constante de Michaelis para la ureasa a temperatura ambiente es 2.0 mM y $k_2 = 2.5 \times 10^4\ s^{-1}$ a un pH 7.5. (a) Calcule la velocidad inicial de la reacción cuando la concentración de urea es 0.030 mM y la de ureasa, 5.0 μM, y (b) calcule $v_{máx}$.

(a) A partir de la Ecuación 29.19

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

Al comienzo de la reacción, $[S] = [S]_0$ y

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{(2.5 \times 10^4 s^{-1})(5.0 \times 10^{-6}\ M)(0.030 \times 10^{-3}\ M)}{2.0 \times 10^{-3}\ M + 0.030 \times 10^{-3}\ M}$$
$$= 1.8 \times 10^{-3}\ M\ s^{-1}$$

(b) La Figura 29.3 revela que $d[P]/dt = v_{máx}$ a una concentración de sustrato alta, y se puede aplicar la Ecuación 29.21. Por tanto,

$$d[P]/dt = v_{máx} = k_2[E]_0 = (2.5 \times 10^4\ s^{-1})(5.0 \times 10^{-6}\ M) = 0.125\ M\ s^{-1}$$

El caso del equilibrio

El caso del equilibrio se obtiene fácilmente a partir del caso general de estado estacionario que se acaba de analizar. Cuando la conversión de ES es lenta en comparación con la primera etapa reversible de la Ecuación 29.13, la primera etapa se encuentra esencialmente en equilibrio durante toda la reacción. Desde el punto de vista matemático, esto ocurre cuando k_2 es mucho menor que k_{-1}. En estas condiciones, la Ecuación 29.19 se transforma en:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{\frac{k_{-1}}{k_1} + [S]} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K + [S]} \quad (29.23)$$

donde la constante K es ahora una constante de equilibrio verdadera, dada por $K = k_{-1}/k_1$. Observe que la forma de la Ecuación 29.23 es idéntica a la ecuación de Michaelis-Menten (Ecuación 29.19). Únicamente existe una leve diferencia en las definiciones de K_m y K. Por lo tanto, las concentraciones de la enzima y el sustrato pueden determinarse de la misma manera que en el caso de estado estacionario para las reacciones enzimáticas en las que k_2 es pequeña y el supuesto de equilibrio es válido. Las concentraciones enzimáticas se determinan en condiciones en las que la

concentración del sustrato es alta, mientras que la concentración del sustrato se cuantifica cuando [S] ≪ K.

Existen muchos mecanismos más complejos de reacciones enzimáticas correspondientes a las reacciones reversibles, sustratos múltiples, activadores e inhibidores. Se dispone de técnicas para modelar y analizar dichos sistemas[5].

Aunque el análisis realizado hasta este punto se ha enfocado hacia los métodos enzimáticos, un tratamiento análogo de la catálisis ordinaria genera leyes de velocidad cuya forma es similar a la de las enzimas. Para facilitar el tratamiento de los datos, estas expresiones se reducen habitualmente al caso de primer orden, y en la bibliografía se incluyen muchos ejemplos de métodos cinético-catalíticos[6].

Resumen de hoja de cálculo El segundo ejercicio del Capítulo 13 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* corresponde a la catálisis enzimática. Se realiza una transformación lineal tal que es posible determinar la constante de Michaelis K_m y la velocidad máxima $v_{máx}$ con un procedimiento de mínimos cuadrados. El método de regresión no lineal se utiliza con la función Solver de Excel para determinar estos parámetros al introducirlos en la ecuación de Michaelis-Menten no lineal.

29B DETERMINACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN

Se emplean varios métodos para determinar las velocidades de reacción. En esta sección se describen algunos de ellos y el momento en que aplicarlos en el curso de una reacción.

29B.1. Métodos experimentales

El método con el que se miden las velocidades de reacción depende de que la reacción de interés sea rápida o lenta. En general, se considera rápida una reacción si se completa en un 50% en menos de 10 s. Los métodos analíticos basados en reacciones rápidas suelen precisar un equipo especial, que permita mezclar con la misma rapidez los reactivos, y un registro también rápido de los datos, como se analiza en el Recuadro 29.2.

Una **reacción rápida** es la que se completa en un 50% en menos de 10 s.

RECUADRO 29.2

Reacciones rápidas y mezcla con parada de flujo

Uno de los métodos más fiables y utilizados para llevar a cabo reacciones rápidas es el de mezcla con parada de flujo. En esta técnica, las corrientes del reactivo y la muestra se mezclan rápidamente, después de lo cual se detiene repen-

(continúa)

[5] Por ejemplo, véanse I. H. Segel, *Enzyme Kinetics*. Nueva York: Wiley, 1975; C. F. Lam, *Techniques for the Analysis and Modelling of Enzyme Kinetic Mechanisms*, Chichester: Research Studies Press-Wiley, 1981.

[6] Véanse D. Perez-Bendito y M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*. Nueva York: Halsted Press-Wiley, 1988; H. A. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*. Nueva York: Wiley, 1988.

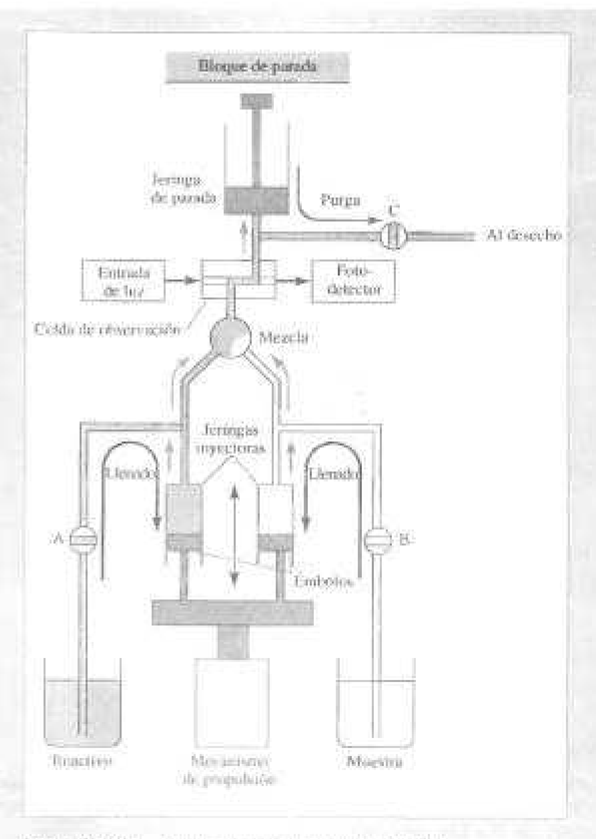


Figura 29R.4. Aparato de mezcla con parada de flujo.

tinuamente el flujo de la disolución mezclada. Posteriormente, se monitoriza el avance de la reacción en una posición que diste levemente del punto de mezcla. El aparato mostrado en la Figura 29R.4 está diseñado para este tipo de mezcla.

Para ilustrar el funcionamiento de este aparato, se comienza con las jeringas inyectoras llenas de reactivo y muestra, y las válvulas A, B y C cerradas. La jeringa de parada está vacía. Después, se activa el mecanismo de propulsión para mover rápidamente hacia adelante los émbolos de las jeringas. El reactivo y la muestra pasan al mezclador, donde se mezclan, e inmediatamente a la celda de observación, como se indica con las flechas grises. Después, la mezcla de reacción pasa a la jeringa de parada. La jeringa se llena entonces topando su émbolo con el bloque de parada, lo que hace que el flujo se detenga casi instantáneamente, con una porción recién mezclada de disolución en la celda de observación. En el ejemplo, dicha celda es transparente, de modo que permite el paso a su través de un haz luminoso para realizar las medidas de absorción. De esta forma, es posible monitorizar el avance de la reacción. Lo único que se requiere es que el tiempo muerto, es decir, el que transcurre entre la mezcla de los reactivos y la llegada de la muestra a la celda de observación, sea breve en relación con el tiempo necesario para que la reacción se complete. En sistemas bien diseñados, donde el flujo turbulento del mezclador permite obtener mezclas muy rápidas y eficientes, el tiempo muerto es de 2-4 ms. Con la técnica de parada de flujo se pueden examinar reacciones de primer o pseudoprimer orden con $\tau \approx 25$ ms ($k \approx 40\ s^{-1}$).

Al completarse la reacción, se abre la válvula C y el émbolo de la jeringa de parada se desplaza hacia abajo para purgar el contenido de la jeringa (flecha gris). Después, se cierra la válvula C y se abren las válvulas A y B, y el mecanismo de propulsión desciende para llenar las jeringas con disolución (flechas negras). En este punto, el aparato está listo para otro experimento de mezcla. Este equipo puede estar totalmente controlado por un computador, que permita también la toma y análisis de los datos de la velocidad de reacción.

La mezcla con parada de flujo se ha utilizado en estudios fundamentales de reacciones rápidas y en determinaciones cinéticas habituales de analitos que participan en reacciones rápidas. Los principios de la dinámica de fluidos que posibilitan la mezcla con parada de flujo y las capacidades de manejo de disoluciones de estos dispositivos y otros similares se usan en muchos contextos para la mezcla automática de disoluciones y la medida de las concentraciones del analito en numerosos laboratorios industriales y clínicos.

Si una reacción es suficientemente lenta, pueden usarse métodos de análisis convencionales para determinar la concentración del reactivo o producto en función del tiempo. Sin embargo, es habitual que la reacción de interés sea demasiado rápida para muchas técnicas de medidas estáticas (es decir, las concentraciones se modifican apreciablemente durante la medida). En esas circunstancias, se debe detener la reacción durante la medida o ha de utilizarse una técnica instrumental que registre las concentraciones de manera continua. En el primer caso, se extrae una alícuota de la mezcla de reacción y se detiene rápidamente la mezcla con un reactivo que se combine con uno de los reactivos de la alícuota, para detener la reacción. Alternativamente, la detención se puede lograr disminuyendo rápidamente la temperatura, para desacelerar la reacción hasta un nivel aceptable para la etapa de medida. Desgraciadamente, las técnicas de detención suelen ser laboriosas y requerir mucho tiempo, por lo que no se usan mucho con fines analíticos.

La forma más apropiada de obtener datos cinéticos es monitorizar continuamente el avance de la reacción por espectrofotometría, conductimetría, potenciometría u otra técnica instrumental. La aparición de computadores de costo relativamente bajo ha hecho más frecuente el registro directo de medidas instrumentales proporcionales a las concentraciones de los reactivos, productos o ambos en función del tiempo, ello seguido del almacenamiento en la memoria del computador y su recuperación posterior para el procesamiento de datos.

En las secciones siguientes se exploran algunas estrategias empleadas en métodos cinéticos para determinar las concentraciones de analitos a partir de gráficas del avance de la reacción.

29B.2. Tipos de métodos cinéticos

Los métodos cinéticos se clasifican según el tipo de relación que existe entre la variable medida y la concentración del analito.

Método diferencial

En el **método diferencial**, las concentraciones se calculan a partir de las velocidades de reacción mediante una forma diferencial de la expresión de velocidad. La velocidad se determina al medir la pendiente de una curva que relaciona la concentración del analito o producto con el tiempo de reacción. A modo de ejemplo, sustitúyase [A] de la Ecuación 29.4 por $[A]_t$ de la Ecuación 29.7:

$$\text{velocidad} = -\left(\frac{d[\mathrm{A}]}{dt}\right) = k[\mathrm{A}]_t = k[A]_0 e^{-kt} \qquad (29.24)$$

Alternativamente, la velocidad se puede expresar a partir de la concentración del producto, es decir,

$$\text{velocidad} = \left(\frac{d[P]}{dt}\right) = k[A]_0 e^{-kt} \qquad (29.25)$$

Las ecuaciones 29.24 y 29.25 muestran que la velocidad depende de k, de t y, lo que es más importante, de $[A]_0$, la concentración inicial del analito. A cualquier tiempo fijo t, el factor ke^{-kt} es una constante y la velocidad es directamente proporcional a la concentración inicial del analito. El Ejemplo 29.5 ilustra el uso del método diferencial para el cálculo de la concentración inicial de analito.

EJEMPLO 29.5

La constante de velocidad de una reacción de pseudoprimer orden es $0.156\ s^{-1}$. Calcule la concentración inicial del reactivo si su velocidad de desaparición al cabo de 10.00 s del inicio de la reacción es $2.79 \times 10^{-4}\ M\ s^{-1}$.

La constante de proporcionalidad ke^{-kt} es

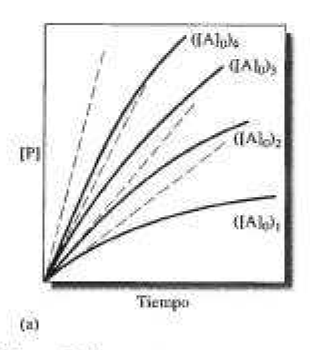
$$ke^{-kt} = (0.156\ s^{-1})e^{-(0.156\ s^{-1})(10.00\ s)} = 3.28 \times 10^{-2}\ s^{-1}$$

Reordenando la Ecuación 29.24 y sustituyendo los valores numéricos se obtiene

$$\begin{aligned}[A]_0 &= \text{velocidad}/ke^{-kt} \\ &= (2.79 \times 10^{-4}\ M\ s^{-1})/(3.28 \times 10^{-2}\ s^{-1}) \\ &= 8.51 \times 10^{-3}\ M\end{aligned}$$

La elección del momento en el que se mide la velocidad de reacción suele basarse en factores como la comodidad, la existencia de reacciones colaterales interferentes y la precisión inherente de la medida en un momento particular. Frecuentemente resulta ventajoso medir cerca de $t = 0$, ya que esta porción de la curva exponencial es casi lineal (por ejemplo, véase la parte inicial de las curvas en la Figura 29.1) y la pendiente se estima fácilmente a partir de la tangente. Además, si se trata de una reacción de pseudoprimer orden, se consume una cantidad del exceso de reactivo tan pequeña que no provoca apenas ningún error debido a cambios en k como resultado de la modificación en las concentraciones del reactivo. Por último, el error relativo en la determinación de la pendiente es mínimo al comienzo de la reacción, ya que la pendiente es máxima en dicha región.

La Figura 29.4 ilustra el uso del método diferencial para determinar la concentración de un analito $[A]_0$ a partir de medidas de velocidad experimentales para la reacción que se muestra en la Ecuación 29.1. Las curvas continuas en la Figura 29.4a son gráficas de la concentración de producto [P] medida experimentalmente en función del tiempo de reacción para cuatro disoluciones estándar de A. Estas curvas se usan en la preparación de las gráficas de calibrado diferencial que aparecen en la Figura 29.4b. Para obtener las velocidades, se trazan tangentes para cada una de las curvas de la Figura 29.4a en un momento cercano a cero (líneas de guiones en la Figura 29.4a). Después, se representan gráficamente las pendientes de las tangentes en función de [A], con lo que se obtiene la recta que aparece en la Figura 29.4b. Las incógnitas se tratan de la misma forma y las concentraciones del analito se determinan a partir de la curva de calibrado.



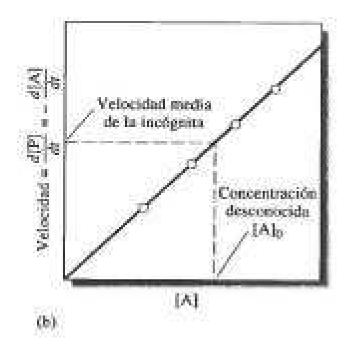


Figura 29.4. Gráfica de los datos de determinación de A con el método diferencial. (a) Las líneas continuas son las gráficas experimentales de concentración del producto en función del tiempo para cuatro concentraciones iniciales de A. Las líneas de guiones son las tangentes de las curvas a $t \to 0$. (b) Gráfica de las pendientes obtenidas de las tangentes de la parte (a) de la figura en función de la concentración del analito.

Por supuesto, no es necesario registrar toda la curva de velocidad, como se hace en la Figura 29.4a, puesto que sólo se usa una pequeña porción de la gráfica para medir la pendiente. Siempre y cuando se obtengan datos suficientes para determinar con precisión la pendiente inicial, se ahorra tiempo y se simplifica el procedimiento. Otros procedimientos de tratamiento y análisis numérico de datos más sofisticados posibilitan también realizar medidas de velocidad de alta precisión en momentos posteriores; en algunas circunstancias, esta medidas son más exactas y precisas que las obtenidas cerca de $t = 0$.

Métodos integrales

A diferencia del método diferencial, los **métodos integrales** aprovechan las formas integradas de las leyes de velocidad, como las mostradas en las ecuaciones 29.6, 29.7 y 29.9.

Métodos gráficos La Ecuación 29.6 se puede reordenar para obtener

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0 \qquad [29.26]$$

De esta forma, una representación gráfica del logaritmo natural de concentraciones medidas experimentalmente de A (o P) en función del tiempo debe generar una recta con pendiente $-k$ y una intersección y igual a $\ln [A]_0$. En el Ejemplo 29.6, se ilustra el uso de este procedimiento para la determinación del nitrometano.

EJEMPLO 29.6

Los datos de las dos primeras columnas de la Tabla 29.2 se registraron para la reacción de descomposición de pseudoprimer orden del nitrometano en presencia de exceso de álcali. Calcule la concentración inicial del nitrometano y la constante de velocidad de reacción de pseudoprimer orden para esta reacción.

(continúa)

TABLA 29.2
Datos de descomposición del nitrometano

Tiempo (s)	$[CH_3NO_2]$, M	$\ln[CH_3NO_2]$
0.25	3.86×10^{-3}	−5.557
0.50	2.59×10^{-3}	−5.956
0.75	1.84×10^{-3}	−6.298
1.00	1.21×10^{-3}	−6.717
1.25	0.742×10^{-3}	−7.206

Los valores calculados de los logaritmos naturales de las concentraciones del nitrometano aparecen en la tercera columna de la citada tabla. Los datos se representan gráficamente en la Figura 29.5. Un análisis de mínimos cuadrados de los datos (véase la Sección 8C.2) lleva a una intersección b:

$$b = \ln [CH_3NO_2]_0 = -5.129$$

que, calculando la exponencial, se convierte en

$$[CH_3NO_2]_0 = 5.92 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

El análisis de mínimos cuadrados también genera la pendiente de la recta m, que en este caso es

$$m = -1.62 = -k$$

Y así se obtiene

$$k = 1.62\ \text{s}^{-1}$$

Métodos a tiempo fijo Estos métodos se basan en las ecuaciones 29.7 o 29.9. La primera de ellas puede reordenarse para dar

$$[\text{A}]_0 = \frac{[\text{A}]_t}{e^{-kt}} \qquad (29.27)$$

La forma más sencilla de usar esta relación es llevar a cabo un experimento de calibrado con una disolución patrón de concentración conocida $[\text{A}]_0$. Después de un tiempo de reacción t medido cuidadosamente, se determina $[\text{A}]_t$, que se usa para evaluar la constante e^{-kt} mediante la Ecuación 29.27. Posteriormente, se analizan las disoluciones desconocidas midiendo $[\text{A}]_t$ exactamente al mismo tiempo de reacción y usar el valor obtenido de e^{-kt} en el cálculo de las concentraciones de analito.

La Ecuación 29.27 se modifica fácilmente para la situación en la que se mide experimentalmente [P] en lugar de [A]. La Ecuación 29.9 se reordena para despejar $[\text{A}]_0$, es decir,

$$[\text{A}]_0 = \frac{[\text{P}]_t}{1 - e^{-kt}} \qquad (29.28)$$

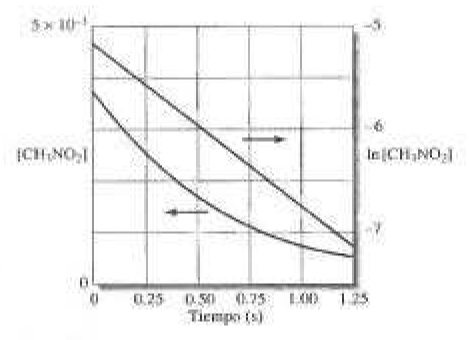


Figura 29.5. Gráficas de la concentración del nitrometano y el logaritmo natural de dicha concentración en función del tiempo. Los datos corresponden al Ejemplo 29.6.

Un procedimiento más cómodo que el uso de las ecuaciones 29.27 o 29.28 consiste en medir [A] o [P] en dos momentos, t_1 y t_2. Por ejemplo, si se determina la concentración del producto, es posible escribir

$$[\mathrm{P}]_{t_1} = [\mathrm{A}]_0 (1 - e^{-kt_1})$$
$$[\mathrm{P}]_{t_2} = [\mathrm{A}]_0 (1 - e^{-kt_2})$$

Restando la primera ecuación de la segunda y reordenando se llega a

$$[\mathrm{A}]_0 = \frac{[\mathrm{P}]_{t_2} - [\mathrm{P}]_{t_1}}{e^{-kt_1} - e^{-kt_2}} = C([\mathrm{P}]_{t_2} - [\mathrm{P}]_{t_1}) \qquad (29.29)$$

La inversa del denominador, C, es constante para tiempos t_1 y t_2 fijos.

El uso de la Ecuación 29.29 tiene una ventaja fundamental, que es común a numerosos métodos cinéticos: no es necesaria la determinación absoluta de la concentración o de una variable proporcional a la concentración. La diferencia entre dos concentraciones es proporcional a la concentración inicial del analito.

◀ Una ventaja importante de los métodos cinéticos es su inmunidad a errores resultantes de la deriva de largo plazo del sistema de medida.

Un ejemplo importante de método no catalizado es el método de tiempo fijo para la determinación del ion tiocianato basado en medidas espectrofotométricas del complejo rojo hierro(III)-tiocianato. La reacción en este caso es

$$\mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{SCN^-} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{rojo}}{\mathrm{Fe(SCN)^{2+}}}$$

En condiciones de exceso de Fe^{3+}, la reacción es de pseudoprimer orden para SCN^-. Las curvas de la Figura 29.6a muestran el aumento de la absorbancia resultante de la aparición de $Fe(SCN)^{2+}$ frente al tiempo, tras la mezcla rápida de 0.100 M Fe^{3+} con diversas concentraciones de SCN^-, a pH 2. Puesto que la concentración de $Fe(SCN)^{2+}$ se relaciona con la absorbancia por la ley de Beer, los datos experimentales pueden usarse directamente, sin convertirlos en concentraciones. Así pues, el cambio en la absorbancia ΔA entre los tiempos t_1 y t_2 se calcula y se representa frente a $[SCN^-]_0$, como se muestra en la Figura 29.6b. Después, se determinan las

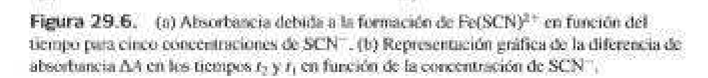


Figura 29.6. (a) Absorbancia debida a la formación de $Fe(SCN)^{2+}$ en función del tiempo para cinco concentraciones de SCN^-. (b) Representación gráfica de la diferencia de absorbancia ΔA en los tiempos t_2 y t_1 en función de la concentración de SCN^-.

concentraciones desconocidas al evaluar ΔA en las mismas condiciones experimentales y obtener la concentración de ion tiocianato a partir de la curva de calibrado o la ecuación de mínimos cuadrados.

Los métodos de tiempo fijo son ventajosos, ya que la cantidad medida es directamente proporcional a la concentración del analito; además, las medidas pueden efectuarse *en cualquier momento* durante las reacciones de primer orden. Cuando se usan métodos instrumentales para monitorizar las reacciones aplicando procedimientos a tiempo fijo, la precisión de los resultados analíticos se acerca a la del instrumento empleado.

Métodos de ajuste de la curva Conectando un computador al instrumento, el ajuste de la curva de concentración o señal frente al tiempo a un modelo matemático es sencillo. Estas técnicas calculan los valores de los parámetros del modelo, entre ellas la concentración inicial del analito, que «más se ajustan» a los datos. Los métodos más sofisticados de este tipo utilizan los parámetros del modelo para estimar el valor de la respuesta del equilibrio o del estado estacionario. Son métodos que permiten la compensación de errores, ya que la posición de equilibrio es menos sensible a variables experimentales como la temperatura, pH y concentración de reactivo. En la Figura 29.7 se muestra el uso de este enfoque para predecir la absorbancia de equilibrio a partir de datos obtenidos durante el régimen cinético de la curva de respuesta. La absorbancia de equilibrio se relaciona entonces con la concentración del analito de la forma habitual.

Los computadores hacen posible el empleo de muchas técnicas innovadoras en métodos cinéticos. Algunos métodos recientes de compensación de errores no precisan del conocimiento previo del orden de la reacción para el sistema empleado, y utilizan en su lugar un modelo generalizado. Otros métodos calculan los parámetros del modelo a medida que se recopilan los datos, en lugar de emplear modelos de procesamiento por lotes.

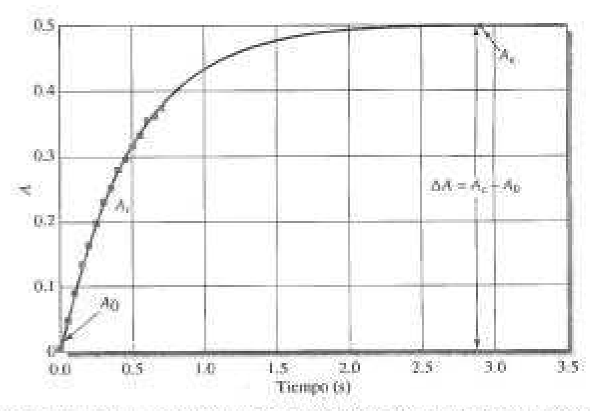


Figura 29.7. Enfoque predictivo en métodos cinéticos. Se usa un modelo matemático, mostrado en cuadrados, para ajustar la respuesta, línea continua, durante el régimen cinético de una reacción. El modelo se utiliza entonces para predecir el valor de equilibrio de la señal, A_e, que se relaciona con la concentración del analito. En el ejemplo mostrado, la absorbancia se representa frente al tiempo y se recurre a los datos iniciales para predecir A_e, el valor de equilibrio, que se muestra como círculo. (Reproducido con autorización de G. L. Mieling y H. L. Pardue, *Anal. Chem.*, **1978**, *50*, 1611. Copyright 1978 American Chemical Society.)

Resumen de hoja de cálculo En el último ejercicio del Capítulo 13 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se explora el método de velocidad inicial para determinar la concentración de un analito. La velocidad inicial se determina a partir del análisis lineal de mínimos cuadrados y sirve para establecer una ecuación y curva de calibrado. Se determina una concentración desconocida.

29C APLICACIONES DE LOS MÉTODOS CINÉTICOS

Las reacciones usadas en métodos cinéticos se dividen en dos categorías, **catalizadas** y **no catalizadas**. Como se señaló anteriormente, las reacciones catalizadas son las que más se usan, dada su mayor sensibilidad y selectividad. Las reacciones no catalizadas se emplean cuando se requieren medidas automatizadas a alta velocidad o la sensibilidad del método de detección es alta[7].

29C.1. Métodos catalíticos

Determinación de especies inorgánicas

Muchos aniones y cationes inorgánicos catalizan reacciones indicadoras (es decir, reacciones cuya velocidad se mide fácilmente con métodos instrumentales, como la espectrofotometría de absorción, espectrometría de fluorescencia o métodos electroquímicos). Se trabaja entonces en unas condiciones tales que la velocidad sea proporcional a la concentración del catalizador y se determina esta última a partir de los datos de velocidad. Estos métodos analíticos habitualmente hacen posible una detección muy sensible de la concentración del catalizador. Los métodos cinéticos basados en la catálisis por analitos inorgánicos son de aplicación muy diversa. Por ejemplo, la bibliografía sobre esta área incluye más de 40 cationes y 15 aniones que se han determinado con diversas reacciones indicadoras[8]. En la Tabla 29.3 se enumeran



Modelo molecular del ácido úrico. El ácido úrico es una sustancia fundamental en los procesos digestivos. Sin embargo, cuando el cuerpo la produce en exceso o no se excreta en un grado suficiente, las altas concentraciones de este ácido en la sangre pueden originar la formación de cristales de ureato sódico en articulaciones y tendones, los cuales producen la inflamación, presión y dolor intenso relacionados con la artritis gotosa o gota.

TABLA 29.3
Métodos catalíticos para especies inorgánicas

Analito	Reacción indicadora	Método de detección	Límite de detección (ng/mL)
Cobalto	Catecol + H_2O_2	Espectrofotometría	3
Cobre	Hidroquinona + H_2O_2	Espectrofotometría	0.2
Hierro	$H_2O_2 + I^-$	Potenciometría	50
Mercurio	$Fe(CN)_6^{4-} + C_6H_5NO$	Espectrofotometría	60
Molibdeno	$H_2O_2 + I^-$	Espectrofotometría	10
Bromuro	Descomposición de BrO_3^-	Espectrofotometría	3
Cloruro	$Fe^{2+} + ClO_3^-$	Espectrofotometría	100
Cianuro	Reducción del o-dinitrobenceno	Espectrofotometría	100
Yoduro	Ce(IV) + As(III)	Potenciometría	0.2
Oxalato			

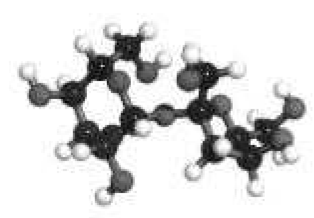
[7] Véanse revisiones de las aplicaciones de métodos cinéticos en H. O. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*, pp. 88-121. Nueva York: Wiley, 1988; D. Perez-Bendito y M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*, pp. 31-189. Nueva York: Halsted Press-Wiley, 1988.

[8] M. Kopanica y V. Stara, en *Comprehensive Analytical Chemistry*, G. Svehla (ed.), Vol. XVIII, pp. 11-227. Nueva York: Elsevier, 1983.

métodos catalíticos para distintas especies inorgánicas, junto con las reacciones indicadoras empleadas, el método de detección y el límite de detección.

Determinación de especies orgánicas

Indudablemente, las aplicaciones más importantes de las reacciones catalizadas para el análisis orgánico consisten en el uso de enzimas como catalizadores. Estos métodos se han utilizado en la determinación de enzimas y sustratos, además de ser la base de muchos tests y métodos rutinarios que se efectúan en laboratorios clínicos de todo el mundo. Se han determinado muchos sustratos enzimáticos mediante reacciones catalizadas con enzimas. En la Tabla 29.4 se mencionan algunos de los sustratos que se miden en diversas aplicaciones[9]. Una de ellas, importante, es la determinación de la cantidad de urea en la sangre, la llamada prueba del nitrógeno ureico en sangre (BUN). Esta aplicación se describe en el Recuadro 29.3.



Modelo molecular de la sacarosa. La sacarosa es un disacárido, consistente en dos unidades de monosacáridos enlazadas. Una de las unidades de la sacarosa es un anillo de glucosa (de seis monosacáridos), y la otra, un anillo de fructosa (de cinco monosacáridos). La sacarosa es el azúcar común y corriente.

RECUADRO 29.3

Determinación enzimática de la urea

La determinación de la urea en la sangre y orina la se realiza frecuentemente por medida de la velocidad de hidrólisis de la urea $CO(NH_2)_2$ en presencia de la enzima ureasa. La ecuación de esta reacción es

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{ureasa}} NH_4^+ + HCO_3^-$$

Como se indica en el Ejemplo 29.4, es posible determinar la urea midiendo la velocidad inicial de formación de productos de esta reacción. La alta selectividad de la enzima permite el uso de métodos de detección no selectivos, como la conductividad eléctrica, en las medidas de velocidad iniciales. Existen instrumentos disponibles comercialmente que funcionan según este principio. La muestra se mezcla con una pequeña cantidad de disolución tampón de enzimas en una celda de conductividad. Se mide la velocidad máxima de aumento de la conductividad a los 10 s de la mezcla y la concentración de la urea se determina a partir de una curva de calibrado, consistente en una gráfica de velocidad inicial máxima en función de la concentración de urea. La precisión del instrumento es del orden del 2-5% con concentraciones en el intervalo fisiológico de 2-10 mM.

Otro método de evaluación de la velocidad de hidrólisis de la urea se basa en un electrodo de especificidad iónica para iones amonio (véase la Sección 21D). En este caso, la producción de NH_4^+ se monitoriza por potenciometría y se usa para obtener la velocidad de reacción. En otro procedimiento, la ureasa se inmoviliza sobre la superficie de un electrodo de pH, monitorizando la velocidad de cambio del pH. Actualmente, se inmovilizan muchas enzimas en distintos soportes, como geles, membranas, paredes tubulares, bolitas de vidrio, polímeros y películas finas. Las **enzimas inmovilizadas** poseen frecuentemente una mayor estabilidad que sus equivalentes solubles. Además, habitualmente se pueden reutilizar en cientos o miles de análisis.



$$H_2N-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2$$

Modelo molecular de la urea. Esta sustancia es la diamida del ácido carbónico. Los mamíferos la excretan como producto de desecho del metabolismo de las proteínas.

► Las enzimas se pueden inmovilizar al atraparlas en un gel, por adsorción en un soporte sólido o por enlace covalente en un sólido.

También es posible determinar diversas especies inorgánicas mediante reacciones catalizadas con enzimas. Entre ellas, se incluyen el amoniaco, peróxido de hidrógeno, dióxido de carbono e hidroxilamina, así como los iones nitrato, fosfato y pirofosfato.

[9] Véase más información en G. G. Guilbault, *Analytical Uses of Immobilized Enzymes*. Nueva York: Dekker, 1984; P. W. Carr y L. D. Bowers, *Immobilized Enzymes in Analytical and Clinical Chemistry*. Nueva York: Wiley, 1980.

TABLA 29.4

Sustratos importantes

Sustrato	Enzima	Aplicaciones
Etanol	Alcohol deshidrogenasa	Test de alcoholemia, alcoholismo
Galactosa	Galactosa oxidasa	Diagnóstico de la galactosemia
Glucosa	Glucosa oxidasa	Diagnóstico de la diabetes
Lactosa	Lactosa	Alimentos
Maltosa	α-Glucosidasa	Alimentos
Penicilina	Penicilinasa	Medicamentos
Fenol	Tirosinasa	Agua y aguas residuales
Sacarosa	Invertasa	Alimentos
Urea	Ureasa	Diagnóstico de enfermedades del hígado y riñones
Ácido úrico	Uricasa	Diagnóstico de la gota, leucemia y linfoma

Se han descrito método cinéticos para la determinación cuantitativa de varios centenares de enzimas. Algunas de éstas, importantes en el diagnóstico de enfermedades del hígado, son la transaminasa glutámico-oxaloacética del suero (SGOT), transaminasa de glutamato-piruvato del suero (SGPT) y lactato deshidrogenasa (LDH). Después de un ataque cardiaco, los niveles de estas tres enzimas suelen ser altos. Estas enzimas y la creatinfosfoquinasa también suelen indicar el diagnóstico de infarto del miocardio. Otras enzimas de interés diagnóstico son las hidrolasas, como la amilasa, lipasa y fosfatasa alcalina, así como fosfohexosa isomerasa y aldolasa.

◄ Los métodos cinéticos son necesarios para determinar las actividades de las enzimas, que son catalizadores y afectan sólo a la velocidad de la reacción.

Además, se sabe que casi 25 cationes y aniones inorgánicos disminuyen la velocidad de ciertas reacciones indicadoras catalizadas por enzimas. Así pues, estos *inhibidores* se determinan a partir de la disminución de la velocidad resultante de su presencia.

Los **activadores de enzimas** son sustancias, en muchos casos iones inorgánicos, necesarias para que ciertas enzimas se activen como catalizadores. Esos activadores pueden determinarse según su efecto en la velocidad de las reacciones catalizadas por enzimas. Por ejemplo, se sabe que el magnesio, en concentraciones de tan sólo 10 ppb, puede determinarse en el plasma sanguíneo basándose en la activación de la enzima isocítrica deshidrogenasa por este ion.

◄ Las enzimas pueden usarse para la determinación de los activadores e inhibidores. Los primeros aumentan la velocidad de reacción, mientras que los segundos la disminuyen.

29C.2. Reacciones no catalizadas

Como se señaló anteriormente, los métodos cinéticos basados en reacciones no catalizadas son mucho menos empleados que las técnicas catalíticas. Anteriormente ya se describieron dos de estos métodos (páginas 906 y 909).

En general, las reacciones no catalizadas son útiles cuando se usan reactivos selectivos con métodos de detección sensibles. Por ejemplo, la selectividad de los agentes complejantes puede controlarse ajustando el pH del medio en la determinación de iones metálicos, como se detalla en la Sección 17D.8. La sensibilidad se logra mediante el empleo de la detección espectrofotométrica para monitorizar los reactivos que forman complejos con absortividad molar alta. La determinación del Cu^{2+} (Problema 29.13) es un ejemplo. Una alternativa muy sensible consiste en elegir complejos fluorescentes, de modo que la velocidad de cambio de la fluorescencia se use como medida de la concentración del analito (Problema 29.14).

La precisión de los métodos cinéticos catalíticos y no catalíticos depende de condiciones experimentales como el pH, fuerza iónica y temperatura. El control minucioso de estas variables permite lograr desviaciones estándar relativas del 1 al 10%. La automatización de los métodos cinéticos y el análisis de datos por computador con frecuencia mejoran la precisión relativa hasta por debajo del 1%.

29C.3. Determinación cinética de componentes en mezclas

Una aplicación importante de los métodos cinéticos consiste en la determinación de especies muy semejantes en mezclas, como los cationes alcalinotérreos o compuestos orgánicos con los mismos grupos funcionales. A modo de ejemplo, suponga que dos especies A y B reaccionan con un exceso de reactivo común para formar productos en una reacción de pseudoprimer orden:

$$A + R \xrightarrow{k_A} P$$

$$B + R \xrightarrow{k_B} P'$$

Por lo general, k_A y k_B difieren entre sí. Así pues, si $k_A > k_B$, A se consume antes que B. Es posible demostrar que cuando la proporción k_A/k_B es mayor de 500, A se consume en casi un 99% antes de que se consuma un 1% de B. Por eso es posible la determinación diferencial de A sin interferencias significativa de B, siempre y cuando la medida se efectúe poco después de la mezcla.

Cuando la proporción de las dos constantes de velocidad tiene valor bajo, todavía es posible la determinación de ambas especies con métodos más complejos de tratamiento de datos. En muchos de ellos, se usan técnicas quimiométricas de calibración multivariante, similares a las descritas en el Recuadro 8.3. Los detalles de los **métodos cinéticos de componentes múltiples** rebasan el alcance de esta obra[10].

WWWWWWWW
WWWWWWWW
WWWWWWWW

TAREA EN LA RED

Navegue a **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, elija Web Works. Localice la sección del Capítulo 29 y los vínculos con varios fabricantes de instrumentos que producen analizadores de glucosa basados en reacciones enzimáticas. Encuentre una compañía que fabrique un analizador espectrofotométrico y otra que produzca un analizador electroquímico. Contraste las características de los dos instrumentos.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

29.1. Defina los términos siguientes, según se usan en los métodos cinéticos de análisis:
- *(a) orden de una reacción
- (b) reacción de pseudoprimer orden
- *(c) enzima
- (d) sustrato
- *(e) constante de Michaelis
- (f) método diferencial
- *(g) método integral
- (h) reacción indicadora

29.2. El análisis de una mezcla de múltiples componentes con métodos cinéticos a veces se denomina «separación cinética». Explique el significado de esta expresión.

***29.3.** Explique por qué se usan condiciones de reacción de pseudoprimer orden en muchos métodos cinéticos.

29.4. Enumere tres ventajas de los métodos cinéticos. ¿Puede pensar dos posibles limitaciones de estos métodos, en comparación con los de equilibrio?

***29.5.** Desarrolle una expresión para la vida media de un reactivo en un proceso de primer orden, basado en la constante de velocidad k.

29.6. Calcule el tiempo de vida natural en segundos de las reacciones de primer orden correspondientes a
- *(a) $k = 0.351$.
- (b) $k = 6.62$.
- *(c) $[A]_0 = 1.06$ M y $[A]_t = 0.150$ M a $t = 4125$ s.

[10] Véanse algunas aplicaciones de métodos cinéticos a mezclas de componentes múltiples en H. O. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*, pp. 122-148. Nueva York: Wiley, 1988. D. Perez-Bendito y M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*, pp. 172-189. Nueva York: Halsted Press-Wiley, 1988.

(d) $[P]_\infty = 0.176$ M y $[P]_t = 0.0423$ M a $t = 9.62$ s. (Suponga que se forma 1 mol de producto por cada mol de analito que reacciona.)
*(e) vida media $t_{1/2} = 15.8$ años.
(f) $t_{1/2} = 0.478$ s.

29.7. Determine la constante de velocidad de primer orden para una reacción cuyo avance es de un 55.8% en
*(a) 0.0100 s.
(b) 0.100 s.
*(c) 1.00 s.
(d) 5280 s.
*(e) 26.8 μs.
(f) 8.86 ns.

29.8. Calcule los tiempos de vida τ necesarios para que una reacción de pseudoprimer orden logre los avances siguientes:
(a) 10%.
(b) 50%.
(c) 90%.
(d) 99%.
(e) 99.9%.
(f) 99.99%.

29.9. Calcule los tiempos de vida medios necesarios para alcanzar los grados de avance del Problema 29.8.

29.10. Determine el error relativo asociado al supuesto de que k' no varía durante una reacción de pseudoprimer orden, en las condiciones siguientes:

	Avance de la la reacción (%)	Exceso de reactivo
*(a)	1	5×
(b)	1	10×
*(c)	1	50×
(d)	1	100×
*(e)	5	5×
(f)	5	10×
*(g)	5	100×
(h)	63.2	5×
*(i)	63.2	10×
(j)	63.2	50×
*(k)	63.2	100×

29.11. Para una reacción enzimática que sigue la Ecuación 29.19, demuestre que la concentración de sustrato con la que se obtiene una velocidad $v_{máx}/2$ es igual a K_m.

***29.12.** La Ecuación 29.19 puede reordenarse para producir la ecuación

$$\frac{1}{d[\mathrm{P}]/dt} = \frac{K_m}{v_{máx}[\mathrm{S}]} + \frac{1}{v_{máx}}$$

donde $v_{máx} = k_2[\mathrm{E}]_0$, la velocidad máxima cuando el valor de [S] es alto.

(a) Proponga una forma de usar esta ecuación para generar una curva de calibrado de trabajo en la determinación enzimática del sustrato.
(b) Describa cómo puede usarse la curva de trabajo resultante para calcular K_m y $v_{máx}$.

***29.13.** El cobre(II) forma un complejo 1:1 con el agente complejante orgánico R en un medio ácido. La formación del complejo puede monitorizarse mediante espectrofotometría a 480 nm. Use los datos de la tabla siguiente, recopilados en condiciones de reacción de pseudoprimer orden, para elaborar una curva de calibrado de la velocidad frente a la concentración de R. Determine la concentración de cobre(II) en una disolución desconocida, cuya velocidad en las mismas condiciones es 7.0×10^{-3} A s^{-1}.

$c_{Cu^{2+}}$ (ppm)	Velocidad (A s^{-1})
3.0	3.6×10^{-3}
5.0	5.4×10^{-3}
7.0	7.9×10^{-3}
9.0	1.03×10^{-2}

29.14. El aluminio forma un complejo 1:1 con el 2-hidroxi-1-naftaldehído-p-metoxibenzoilhidrazonal, que tiene una emisión de fluorescencia a 475 nm. En condiciones de reacción de pseudoprimer orden, una gráfica de la velocidad inicial de la reacción (unidades de emisión por segundo) frente a la concentración del aluminio (en μM) genera una recta descrita con la ecuación

$$\text{velocidad} = 1.74c_{Al} - 0.225$$

Determine la concentración de aluminio en una disolución que tiene una velocidad de 0.76 unidades de emisión por segundo en las mismas condiciones experimentales.

***29.15.** La enzima monoaminooxidasa cataliza la oxidación de las aminas a aldehídos. En el caso de la triptamina, $K_m = 4.0 \times 10^{-4}$ M para la enzima y $v_{máx} = k_2[\mathrm{E}] = 1.6 \times 10^{-3}$ μM/min con pH 8. Calcule la concentración de una disolución de triptamina que reacciona con una velocidad de 0.22 μM/min en presencia de la monoaminooxidasa, en estas condiciones. Suponga que [triptamina] $\ll K_m$.

29.16. Los datos de la tabla adjunta corresponden a las concentraciones de producto frente al tiempo durante la etapa inicial de reacciones de pseudoprimer orden con concentración inicial diferente del analito $[\mathrm{A}]_0$. Para cada concentración del analito, calcule la velocidad de reacción inicial media de los cinco intervalos de tiempo señalados. Elabore la gráfica de la velocidad inicial frente a la concentración del analito. Obtenga la pendiente y la intersección

de la gráfica por mínimos cuadrados y determine la concentración desconocida.

t (s)	[P] M				
0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
10	0.00004	0.00018	0.00027	0.00037	0.00014
20	0.00007	0.00037	0.00055	0.00073	0.00029
50	0.00018	0.00091	0.00137	0.00183	0.00072
100	0.00036	0.00181	0.00272	0.00362	0.00144
$[A]_0$, M	0.01000	0.05000	0.07500	0.10000	desconocida

Sugerencia: una buena forma de calcular la velocidad inicial para una concentración de analito dada es determinar $\Delta[p]/\Delta t$ para los intervalos de 0 a 10 s, 10 a 20 s, 20 a 50 s y 50 a 100 s, y luego obtener la media de los cuatro valores. También, se puede usar la pendiente de mínimos cuadrados de una gráfica de [P] frente a t en el intervalo de 0 a 100 s.

*29.17. Use Excel para calcular las concentraciones de producto frente al tiempo de una reacción de pseudoprimer orden con $k' = 0.015\ s^{-1}$ y $[A]_0 = 0.005$ M. Use los tiempos de 0.000, 0.001, 0.01, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0, 200.0, 500.0 y 1000.0 segundos. Partiendo de los dos primeros valores de tiempo, calcule la velocidad inicial «verdadera» de la reacción. Determine de manera aproximada qué porcentaje de avance de la reacción tiene lugar antes de que la velocidad inicial decaiga a (a) 99% y (b) 95% del valor verdadero.

29.18. **Problema con alto grado de dificultad.** La hidrólisis de la N-glutaril-L-fenilalanina-p-nitroanilida (GPNA) por la enzima α-quimotripsina (QT) para formar p-nitroanilina y N-glutaril-L-penilalanina sigue el mecanismo de Michaelis-Menten en sus etapas iniciales.

(a) Demuestre que puede modificarse la Ecuación 29.19 para obtener la transformación siguiente:

$$\frac{1}{v_i} = \frac{K_m}{v_{máx}[S]_0} + \frac{1}{v_{máx}}$$

donde v_i es la velocidad inicial $(d[P]/dt)_i$, $v_{máx}$ es $k_2[E]_0$, y $[S]_0$ es la concentración inicial de GPNA. A esta ecuación se la denomina frecuentemente ecuación de Lineweaver-Burke. A la gráfica de $1/v_i$ frente a $1/[S]_0$ se la llama gráfica de Lineweaver-Burke.

(b) En el caso de $[QT] = 4.0 \times 10^{-6}$ M, use los resultados de la tabla siguiente y la gráfica de Lineweaver-Burke para determinar K_m, $v_{máx}$ y k_2:

$[GPNA]_0$, mM	v_i, $\mu M\ s^{-1}$
0.250	0.037
0.500	0.063
10.0	0.098
15.0	0.118

(c) Compruebe que la ecuación de Michaelis-Menten de la velocidad inicial puede transformarse para obtener la ecuación de Hanes-Woolf:

$$\frac{[S]}{v_i} = \frac{[S]_0}{v_{máx}} + \frac{K_m}{v_{máx}}$$

Use una gráfica de Hanes-Woolf de los datos del apartado (b) para determinar K_m, $v_{máx}$ y k_2.

(d) Demuestre que la ecuación de Michaelis-Menten para la velocidad inicial puede transformarse a la ecuación de Eadie-Hofster:

$$v_i = -\frac{K_m v_i}{[S]_0} + v_{máx}$$

Use una gráfica de Eadie-Hofster de los datos del apartado (b) para determinar K_m, $v_{máx}$ y k_2.

(e) Comente cuál de esas gráficas debe ser la más precisa para determinar K_m y $v_{máx}$ en las circunstancias dadas. Justifique su respuesta.

(f) El sustrato GNPA debe determinarse en una muestra biológica empleando los datos del apartado (b) para elaborar una curva de calibrado. Se analizan tres muestras en las mismas condiciones que en el párrafo (b) y se obtienen velocidades iniciales de 0.069, 0.102 y 0.049 $\mu M\ s^{-1}$. ¿Cuáles son las concentraciones de GNPA en las muestras?

CAPÍTULO 30

Introducción a las separaciones analíticas

Las separaciones son procesos sumamente importantes en síntesis química industrial, ciencias biomédicas y análisis químicos. En la foto se muestra una refinería de petróleo. El primer paso en el proceso de refinado es la separación del petróleo en grandes torres de destilación en fracciones en función de su punto de ebullición. El petróleo se introduce en una gran torre y la mezcla se calienta. Los materiales que tienen puntos de ebullición más bajos se evaporan primero. El vapor asciende por la columna o torre de destilación, donde vuelve a condensarse en un líquido mucho más puro. Regulando las temperaturas del destilador y la columna, se puede controlar el intervalo de puntos de ebullición de la fracción condensada.

Las separaciones analíticas se realizan en un laboratorio, en una escala mucho menor que en la destilación industrial mostrada. Los métodos de separación presentados en este capítulo son: precipitación, destilación, extracción, intercambio iónico y varias técnicas cromatográficas.



Pocas técnicas de medida, o quizá ninguna, empleadas en análisis químico son específicas para una sola especie química; como consecuencia, una parte importante de la mayoría de los análisis consiste en lidiar con las especies extrañas que atenúan la señal producida por el analito o producen una señal imposible de distinguir de la del analito. Una sustancia que afecta a una señal analítica o al fondo se llama ***interferencia*** *o* ***interferente****.*

Un **interferente** es una especie química que ocasiona un error sistemático en un análisis, aumentando o atenuando la señal analítica o el fondo.

Se pueden usar varios métodos para tratar las interferencias en procedimientos analíticos, como se explica en la Sección 8C.3. Las ***separaciones*** *aíslan al analito de los potenciales interferentes. Además, a menudo se usan técnicas como la modificación de matriz, el enmascaramiento, la dilución y la saturación, para compensar los efectos de los interferentes. El estándar interno y los métodos de adiciones estándar pueden usarse en ocasiones para compensar o reducir los efectos de la interferencia. Este capítulo se centra en los métodos de separación, que son los más poderosos y los que se usan más a menudo en el tratamiento de interferencias.*

Los principios básicos de la separación se describen en la Figura 30.1[1]*. Como se muestra, la separación puede ser completa o parcial. El proceso de separación implica el transporte de material y la redistribución espacial de los componentes. Conviene observar que una separación siempre requiere energía ya que el proceso inverso, la mezcla a volumen constante, es espontáneo y conlleva un incremento de la entropía. Las separaciones pueden ser* preparativas *o* analíticas*. Este capítulo se centra en las separaciones analíticas, aunque muchos de los mismos principios intervienen también en las separaciones preparativas.*

Los objetivos de una separación analítica suelen ser eliminar o reducir las interferencias para que pueda obtenerse información analítica cuantitativa acerca de

[1] Véase J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, pp. 1-7. Nueva York: Wiley, 1991.

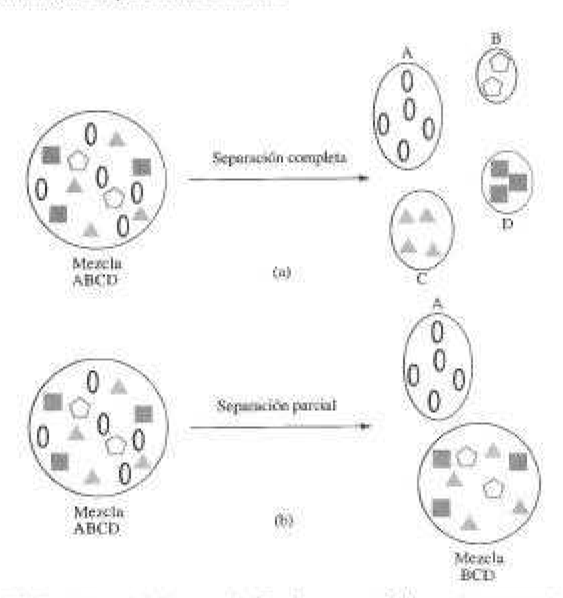


Figura 30.1. Principios de separación. En (a), una mezcla de cuatro componentes es separada por completo, de modo que cada componente ocupe una región espacial diferente. En (b) se ilustra una separación parcial. Aquí la especie A es aislada de la mezcla restante de B, C y D. La operación inversa al proceso de separación mostrado es la mezcla a volumen constante.

mezclas complejas. Las separaciones pueden permitir también la identificación de los componentes separados, si se establecen relaciones apropiadas o se utiliza una técnica de medida sensible, como la espectrometría de masas. Con técnicas como la cromatografía, la información cuantitativa se obtiene casi al mismo tiempo que la separación. En otros procedimientos, la etapa de separación es diferente y en gran parte independiente del proceso de medida posterior.

La Tabla 30.1 muestra varios métodos de separación que son de uso corriente; éstos comprenden: (1) precipitación química o electrolítica, (2) destilación, (3) extracción con didisolventes, (4) intercambio iónico, (5) cromatografía, (6) electroforesis y (7) fraccionamiento campo-flujo. Los cuatro primeros se comentan en las secciones 30A a 30E de este capítulo. En la Sección 30F se presenta una introducción a la cromatografía. Los Capítulos 31 y 32 tratan sobre la cromatografía de gases y líquidos respectivamente, mientras que el Capítulo 33 trata la electroforesis, el fraccionamiento campo-flujo y otros métodos de separación.

30A SEPARACIÓN POR PRECIPITACIÓN

Las separaciones por precipitación requieren que existan grandes diferencias de solubilidad entre el analito y los potenciales interferentes. La viabilidad teórica de este tipo de separación puede determinarse mediante cálculos de solubilidad, como los que muestra la Sección 11C. Desafortunadamente, algunos factores pueden impedir el uso de la precipitación para lograr una separación. Por ejemplo, los fenó-

TABLA 30.1

Métodos de separación

Método	Base del método
Separación mecánica de la fase	
Precipitación y filtración	Diferencia de solubilidad de los compuestos formados
Destilación	Diferencia en la volatilidad de los compuestos
Extracción	Diferencia de solubilidad en dos líquidos inmiscibles
Intercambio iónico	Diferencia en la interacción de los reactivos con una resina de intercambio iónico
Cromatografía	Diferencia en la velocidad del movimiento de un soluto a través de una fase estacionaria
Electroforesis	Diferencia en la velocidad de migración de especies cargadas en un campo eléctrico
Fraccionamiento campo-flujo	Diferencia en la interacción con un campo o gradiente aplicado perpendicularmente a la dirección del transporte

menos de coprecipitación diversos descritos en la Sección 12A.5 pueden provocar una extensa contaminación del precipitado por algún componente indeseable, incluso sin que se haya excedido el producto de solubilidad del contaminante. Asimismo, la velocidad de una precipitación teóricamente viable puede ser demasiado lenta para utilizarse en una separación. Finalmente, cuando los precipitados se forman como suspensiones coloidales, la coagulación puede ser difícil y lenta, en particular cuando se intenta aislar una cantidad pequeña de una fase sólida.

Se han empleado muchos agentes precipitantes en separaciones inorgánicas cuantitativas. En la siguiente sección se describen algunos de los más útiles en términos generales.

30A.1. Separaciones basadas en el control de la acidez

Entre la solubilidad de los hidróxidos, óxidos acuosos y ácidos de varios elementos existen enormes diferencias. Además, la concentración de hidrógeno o iones hidroxilo en una disolución puede variar en un factor de 10^{15} o más y es fácil de controlar empleando tampones. En consecuencia, en teoría están disponibles para el químico muchas separaciones basadas en el control del pH. En la práctica, estas separaciones pueden agruparse en tres categorías: (1) las que se realizan en disoluciones relativamente concentradas de ácidos fuertes, (2) las que se realizan en disoluciones tamponadas a valores intermedios de pH y (3) las que se realizan en disoluciones concentradas de hidróxido de sodio o potasio. La Tabla 30.2 muestra una lista de separaciones comunes que se pueden lograr mediante el control de la acidez.

TABLA 30.2

Separaciones basadas en el control de la acidez

Reactivo	Especies que forman precipitados	Especies que no precipitan
HNO_3 caliente conc	Óxidos de W(VI), Ta(V), Nb(V), Si(IV), Sn(IV), Sb(V)	La mayoría de otros iones metálicos
Tampón NH_3/NH_4Cl	Fe(III), Cr(III), Al(III)	Alcalinos y alcalinotérreos, Mn(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II)
Tampón $HOAc/NH_4OAc$	Fe(III), Cr(III), Al(III)	Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(II) Mg(II), Sn(II), Zn(II)
$NaOH/Na_2O_2$	Fe(III), la mayoría de iones +2, tierras raras	Zn(II), Al(III), Cr(VI), V(V), U(VI)

30A.2. Separaciones de sulfuros

▶ Recuerde que según la Ecuación 11.42

$$[S^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

Con la excepción de los metales alcalinos y alcalinotérreos, la mayoría de los cationes forman sulfuros escasamente solubles y cuyas solubilidades difieren mucho unas de otras. Dado que es relativamente fácil controlar la concentración de iones sulfuro en una disolución acuosa de H_2S ajustando el pH (véase la Sección 11C.2), las separaciones basadas en la formación de sulfuros han tenido muchas aplicaciones. Los sulfuros se pueden precipitar fácilmente a partir de una disolución homogénea generando el anión mediante hidrólisis de la tioacetamida (véase la Tabla 12.1).

En la Sección 11C.2 se consideraban los equilibrios iónicos que influyen en la solubilidad de los precipitados de sulfuro. Sin embargo, es posible que esos tratamientos no siempre produzcan conclusiones realistas sobre la viabilidad de las separaciones, debido a la coprecipitación y a la lentitud con la que se forman algunos sulfuros. Por estas razones, para determinar si una separación se puede realizar con éxito, los químicos se basan con frecuencia en resultados previos o en observaciones empíricas.

La Tabla 30.3 muestra algunas separaciones comunes que se pueden realizar con sulfuro de hidrógeno mediante el control del pH.

30A.3. Separaciones empleando otros precipitantes inorgánicos

No existen otros iones inorgánicos que sean en general tan útiles para las separaciones como los iones hidróxido y sulfuro. Los iones fosfato, carbonato y oxalato se emplean a menudo como precipitantes para cationes, pero su comportamiento no es selectivo; por lo tanto, antes de emplearlos suele ser necesario realizar separaciones.

El cloruro y el sulfato son útiles por su comportamiento altamente selectivo. El primero se emplea para separar la plata de casi todos los demás metales, y el último se usa frecuentemente para aislar un grupo de metales que incluye plomo, bario y estroncio.

30A.4. Separaciones empleando precipitantes orgánicos

En la Sección 12D.3 se comentaron los reactivos orgánicos seleccionados para el aislamiento de varios iones inorgánicos. Algunos de esos precipitantes orgánicos, como la dimetilglioxima, son útiles por su notable selectividad para la formación de precipitados con un pequeño número de iones. Otros, como la 8-hidroxiquinoleína, producen compuestos poco solubles con muchos cationes. La selectividad de este tipo de reactivos se debe al amplio intervalo de solubilidades de sus productos de reacción y al hecho de que el reactivo precipitante sea normalmente un anión base conjugada de un ácido débil. Así, igual que con el sulfuro de hidrógeno, pueden efectuarse separaciones basadas en el control del pH.

TABLA 30.3
Precipitación de sulfuros

Elementos	Condiciones para la precipitación*	Condiciones para la no precipitación*
Hg(II), Cu(II), Ag(I)	1, 2, 3, 4	
As(V), As(III), Sb(V), Sb(III)	1, 2, 3	4
Bi(III), Cd(II), Pb(II), Sn(II)	2, 3, 4	1
Sn(IV)	2, 3	1, 4
Zn(II), Co(II), Ni(II)	3, 4	1, 2
Fe(II), Mn(II)	4	1, 2, 3

* 1 = 3 M HCl; 2 = 0.3 M HCl; 3 = tamponado a pH 6 con acetato; 4 = tamponado a pH 9 con $NH_3/(NH_4)_2S$.

30A.5. Separación de especies presentes en cantidades traza por precipitación

Un problema que surge a menudo en el análisis de trazas es el aislamiento y separación de las especies de interés, que pueden estar presentes en cantidades de microgramos, de los componentes mayoritarios de la muestra. Aunque a veces dicha separación se base en una precipitación, las técnicas requeridas son distintas de las que se emplean cuando el compuesto a analizar está presente en grandes cantidades.

La separación cuantitativa de elementos traza por precipitación acarrea varios problemas, incluso aunque las pérdidas por solubilidad no sean importantes. La sobresaturación a menudo retrasa la formación del precipitado, y la coagulación de pequeñas cantidades de una sustancia dispersa coloidalmente suele ser difícil. Además, es probable que una fracción apreciable del sólido se pierda durante la transferencia y la filtración. Para minimizar estas dificultades, muchas veces se agrega a la disolución cierta cantidad de otro ion que forme también un precipitado con el reactivo. El precipitado del ion añadido se denomina **colector** y transporta las especies minoritarias deseadas fuera de la disolución. Por ejemplo, para aislar manganeso en forma de dióxido de manganeso muy poco soluble, se agrega con frecuencia una pequeña cantidad de hierro(III) a la disolución de analito, antes de introducir amoniaco como agente precipitante. El óxido de hierro(III) básico arrastra hasta las trazas más pequeñas del dióxido de manganeso. Otros ejemplos son el empleo de óxido de aluminio básico como colector de pequeñas trazas de titanio, y el uso de sulfuro de cobre para el arrastre de trazas de zinc y plomo. Sandell y Onishi han descrito otros muchos colectores[2].

Un colector se usa para eliminar componentes traza de la disolución.

Un colector puede arrastrar un constituyente traza como resultado de sus semejanzas en términos de solubilidad. Otros colectores funcionan por coprecipitación, en la cual el componente minoritario es adsorbido o incorporado al precipitado del colector como resultado de la formación de cristales mixtos. Obviamente el colector no debe interferir en el método elegido para determinar el componente traza.

30A.6. Separación por precipitación electrolítica

La precipitación electrolítica es un método muy útil para efectuar separaciones. En este proceso, la especie más fácil de reducir, ya sea el componente deseado o el no deseado de la muestra, se aísla como una fase separada. Este método resulta particularmente eficaz cuando el potencial del electrodo de trabajo está controlado a un nivel predeterminado (véase la Sección 22B).

El cátodo de mercurio (página 658) ha tenido muchas aplicaciones para la eliminación de muchos iones metálicos antes del análisis del resto de la disolución. En general, los metales más fácilmente reducibles que el zinc se depositan convenientemente en el mercurio, manteniendo en disolución los iones de aluminio, berilio, los metales alcalinos y alcalinotérreos. El potencial necesario para reducir la concentración de un ion metálico a un nivel deseado se puede calcular fácilmente a partir de datos polarográficos.

30A.7. Precipitación de proteínas inducida por sal

Una forma muy común de separar proteínas consiste en añadir una alta concentración de sal. Este procedimiento se conoce como precipitación de proteínas por **efecto salino (salting out)**. La solubilidad de las moléculas de proteína muestra una

[2] E. B. Sandell y H. Onishi, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 4.ª ed., pp. 709-721. Nueva York: Interscience, 1978.

compleja dependencia del pH, la temperatura, la naturaleza de la proteína y la concentración de sal utilizada. A bajas concentraciones de sal, la solubilidad aumenta normalmente al incrementar la concentración de sal. Este efecto **(salting in effect)** se explica mediante la teoría de Debye-Hückel. Los contraiones de la sal rodean a la proteína y el resultado es un detrimento de la atracción electrostática entre las moléculas de proteína. A su vez, esto conduce a un incremento de la solubilidad al incrementarse la fuerza iónica.

Sin embargo, a altas concentraciones de sal, el efecto repulsivo de cargas iguales se reduce, al igual que las fuerzas que provocan la solvatación de la proteína. Cuando estas fuerzas se reducen lo suficiente, la proteína precipita y se observa la separación por efecto salino («salting out»). El sulfato de amonio es una sal de bajo coste que se usa ampliamente por su efectividad e inherente elevada solubilidad.

A altas concentraciones, la solubilidad de la proteína, S, se calcula a partir de la siguiente ecuación empírica:

$$\log S = C - K\mu \qquad [30.1]$$

donde C es una constante que es función del pH, la temperatura y la proteína; K es la constante del efecto salino, que es función de la proteína y la sal utilizada; y μ es la fuerza iónica.

Por lo general las proteínas son menos solubles en sus puntos isoeléctricos. Por lo tanto, se puede usar una combinación de alta concentración de sal y control del pH para lograr la separación. Las mezclas de proteínas pueden separarse aumentando gradualmente la fuerza iónica. Se debe tener cuidado con algunas proteínas porque el sulfato de amonio puede desnaturalizarlas. En ocasiones se utilizan disolventes alcohólicos en lugar de las sales. Estos disolventes reducen la constante dieléctrica y, por tanto, la solubilidad al reducir el número de interacciones proteínas-disolvente.

30B SEPARACIÓN DE ESPECIES POR DESTILACIÓN

La destilación se usa ampliamente para separar analitos volátiles de interferentes no volátiles. Un ejemplo común es la separación de analitos de nitrógeno de muchas otras especies, por conversión del nitrógeno en amoniaco, el cual se destila posteriormente de la disolución básica. Otros ejemplos son la separación de carbono como dióxido de carbono y de azufre como dióxido de azufre.

30C SEPARACIÓN POR EXTRACCIÓN

El grado en el que los solutos, tanto inorgánicos como orgánicos, se distribuyen entre dos líquidos no miscibles difiere enormemente, y esas diferencias se han usado desde hace décadas para efectuar separaciones de especies químicas. En esta sección se consideran las aplicaciones del fenómeno de la distribución para las separaciones analíticas.

30C.1. Principios

El reparto de un soluto entre dos fases no miscibles es un fenómeno de equilibrio que se rige por la **ley de distribución**. Si se permite que la especie de soluto A se distribuya por sí misma entre el agua y una fase orgánica, el equilibrio resultante se puede escribir como

$$A(ac) \rightleftharpoons A(org)$$

donde las letras que aparecen entre paréntesis se refieren a las fases acuosa y orgánica, respectivamente. En condiciones ideales, la relación de actividades para A en las dos fases será constante e independiente de la cantidad total de A; es decir, que a cualquier temperatura,

$$K = \frac{(a_A)_{org}}{(a_A)_{ac}} \approx \frac{[A]_{org}}{[A]_{ac}} \qquad (30.2)$$

donde $(a_A)_{org}$ y $(a_A)_{ac}$ son las actividades de A en cada una de las fases y los términos entre corchetes son concentraciones molares de A. La constante de equilibrio K se conoce como **constante de distribución**. Como en otros muchos casos de equilibrio, bajo múltiples condiciones la concentración molar puede sustituir a la actividad sin incurrir en error grave. Generalmente, el valor numérico de K se aproxima a la relación entre la solubilidad de A en cada disolvente.

Las constantes de distribución son útiles porque permiten calcular la concentración de analito que queda en una disolución después de un cierto número de extracciones. También proporcionan una guía en cuanto a la forma más eficiente de realizar una separación por extracción. Así, se puede demostrar (véase el Recuadro 30.1) que para el sistema sencillo descrito por la Ecuación 30.2, la concentración de A que queda en la disolución acuosa después de i extracciones con un disolvente orgánico ($[A]_i$) viene dada por la ecuación

$$[A]_i = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}K + V_{ac}}\right)^i [A]_0 \qquad (30.3)$$

donde $[A]_i$ es la concentración de A que queda en la disolución acuosa después de extraer V_{ac} mL de la disolución de concentración original $[A]_0$ con i porciones del disolvente orgánico, cada una de ellas con un volumen V_{org}. El Ejemplo 30.1 ilustra cómo se puede usar esta ecuación para hallar la forma más eficiente de realizar una extracción.

EJEMPLO 30.1

La constante de distribución del yodo entre un disolvente orgánico y el H_2O es 85. Halle la concentración de I_2 que queda en la capa acuosa después de la extracción de 50.0 mL de I_2 1.00×10^{-3} M con las siguientes cantidades del disolvente orgánico: (a) 50.0 mL; (b) dos porciones de 25.0 mL; (c) cinco porciones de 10.0 mL.

Sustituyendo en la Ecuación 30.3 obtenemos

(a) $$[I_2]_1 = \left(\frac{50.0}{(50.0 \times 85) + 50.0}\right)^1 \times 1.00 \times 10^{-3} = 1.16 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

(b) $$[I_2]_2 = \left(\frac{50.0}{(25.0 \times 85) + 50.0}\right)^2 \times 1.00 \times 10^{-3} = 5.28 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

(c) $$[I_2]_5 = \left(\frac{50.0}{(10.0 \times 85) + 50.0}\right)^5 \times 1.00 \times 10^{-3} = 5.29 \times 10^{-10}\ \text{M}$$

Observe cómo se incrementan las eficiencias de extracción al dividir los 50 mL originales de disolvente en dos porciones de 25 mL o cinco porciones de 10 mL.

◄ Siempre es mejor usar varias porciones pequeñas de disolvente para extraer una muestra, que extraerla con una sola porción grande.

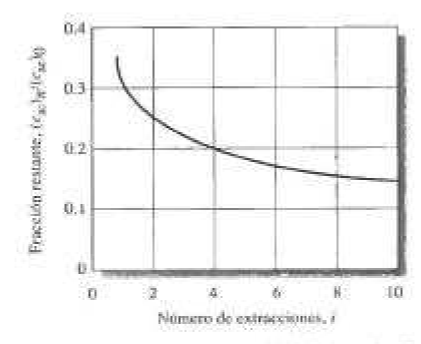


Figura 30.2. Representación gráfica de la Ecuación 30.3 suponiendo que $K = 2$ y $V_{ac} = 100$ mL. Se ha supuesto que el volumen total del disolvente orgánico era de 100 mL, por lo que $V_{org} = 100/n_i$.

La Figura 30.2 muestra que la mejora en la eficiencia de las extracciones múltiples decae rápidamente cuando se subdivide un volumen fijo total en porciones cada vez más pequeñas. Resulta claro que no es útil dividir el disolvente de extracción en más de cinco o seis porciones.

RECUADRO 30.1

Deducción de la Ecuación 30.3

Considere el sistema sencillo que se describe mediante la Ecuación 30.2. Suponga que n_0 mmoles del soluto A en V_{ac} mL de disolución acuosa son extraídos con V_{org} mL de un disolvente orgánico inmiscible. En el equilibrio, n_1 mmoles de A permanecerán en la capa acuosa y $(n_0 - n_1)$ mmoles habrán sido transferidos a la capa orgánica. Las concentraciones de A en las dos capas serán entonces de

$$[A]_1 = \frac{n_1}{V_{ac}}$$

y

$$[A]_{org} = \frac{(n_0 - n_1)}{V_{org}}$$

Sustituyendo estas cantidades en la Ecuación 30.2 y reordenando se obtiene

$$n_1 = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}K + V_{ac}}\right)n_0$$

De forma similar, el número de milimoles, n_2, que quedan después de una segunda extracción con el mismo volumen de disolvente será

$$n_2 = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}K + V_{ac}}\right)n_1$$

Sustituyendo la ecuación anterior en esta expresión tenemos

$$n_2 = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}K + V_{ac}}\right)^2 n_0$$

De la misma forma, el número de milimoles, n_i, que quedan después de i extracciones se halla con la siguiente expresión:

$$n_i = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}K + V_{ac}}\right)^i n_0$$

Finalmente, esta ecuación puede escribirse en función de las concentraciones inicial y final de A en la capa acuosa, sustituyendo las relaciones

$$n_i = [A]_i V_{ac} \qquad y \qquad n_0 = [A]_0 V_{ac}$$

Así,

$$[A]_i = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}K + V_{ac}}\right)^i [A]_0$$

que es la Ecuación 30.3.

30C.2. Extracción de especies inorgánicas

Con frecuencia, una extracción es más atractiva que una precipitación como método para separar especies inorgánicas. Los procesos de equilibrio y separación de fases en un embudo de separación son menos tediosos y prolongados que los procesos de precipitación, filtración y lavado convencionales.

Separación de iones metálicos como quelatos

Muchos agentes quelatantes orgánicos son ácidos débiles que reaccionan con iones metálicos para dar lugar a complejos no cargados altamente solubles en disolventes orgánicos, como éteres, hidrocarburos, cetonas y especies cloradas (cloroformo y tetracloruro de carbono inclusive)[3]. Sin embargo, la mayoría de los quelatos metálicos no cargados son prácticamente insolubles en agua. Asimismo, los propios agentes quelatantes son a menudo muy solubles en disolventes orgánicos, pero su solubilidad en agua es limitada.

La Figura 30.3 muestra el equilibrio que se produce cuando una disolución acuosa de un catión divalente, como zinc(II), es extraído con una disolución orgánica que contiene un gran exceso de 8-hidroxiquinoleína (véase la Sección 12D.3 para la estructura y las reacciones de este agente quelatante). Se muestran cuatro equilibrios. El primero implica la distribución de la 8-hidroxiquinoleína, HQ, entre las capas orgánica y acuosa. El segundo es la disociación ácida de HQ para producir iones H^+ y Q^- en la capa acuosa. El tercer equilibrio es la reacción de formación de complejos que da lugar a MQ_2. El cuarto es la distribución del quelato entre los dos

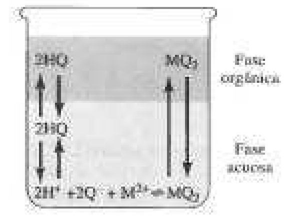


Figura 30.3. Equilibrios en la extracción de un catión acuoso M^{2+} en un disolvente orgánico inmiscible que contiene 8-hidroxiquinoleína.

[3] El empleo de disolventes clorados está disminuyendo por la preocupación en torno a sus efectos sobre la salud y su posible papel en la destrucción de la capa de ozono.

disolventes. Si no fuera por el cuarto equilibrio, MQ_2 se precipitaría a partir de la disolución acuosa. El equilibrio general es la suma de estas cuatro reacciones, o bien

$$2HQ(org) + M^{2+}(ac) \rightleftharpoons MQ_2(org) + 2H^+(ac)$$

La constante de equilibrio para esta reacción es

$$K' = \frac{[MQ_2]_{org}[H^+]^2_{ac}}{[HQ]^2_{org}[M^{2+}]_{ac}}$$

Normalmente, HQ está presente en la capa orgánica en gran exceso con respecto a M^{2+} en la fase acuosa, por lo que $[HQ]_{org}$ se mantiene esencialmente constante durante la extracción. La expresión de la constante de equilibrio puede simplificarse entonces a

$$K'[HQ]^2_{org} = K = \frac{[MQ_2]_{org}[H^+]^2_{ac}}{[M^{2+}]_{ac}}$$

o bien

$$\frac{[MQ_2]_{org}}{[M^{2+}]_{ac}} = \frac{K}{[H^+]^2_{ac}}$$

Así, vemos que la relación de la concentración de la especie metálica en las dos capas es inversamente proporcional al cuadrado de la concentración del ion hidrógeno de la capa acuosa. Las constantes de equilibrio K varían mucho de un ion metálico a otro ion metálico; con frecuencia esas diferencias hacen posible extraer selectivamente un catión u otro, tamponando la disolución acuosa a un nivel en el que uno se extraiga casi por completo y gran parte del otro permanezca en la fase acuosa.

Se han desarrollado varias separaciones extractivas útiles con 8-hidroxiquinoleína. Además, se han descrito en la bibliografía muchos agentes quelatantes que se comportan de forma similar[4]. Como consecuencia, las extracciones a pH controlado proporcionan un poderoso método de separación de iones metálicos.

Extracción de cloruros y nitratos metálicos

Algunas especies inorgánicas pueden separarse por extracción con disolventes apropiados. Por ejemplo, una sola extracción con éter de una disolución de ácido clorhídrico 6 M hará que se transfieran a la fase orgánica más del 50% de varios iones; algunos de éstos son: hierro(III), antimonio(V), titanio(III), oro(III), molibdeno(VI) y estaño(IV). Otros iones, como el aluminio(III) y los cationes divalentes de cobalto, plomo, manganeso y níquel, no son extraídos.

El uranio(VI) puede ser separado de elementos tales como plomo y torio, mediante la extracción con éter de una disolución de ácido nítrico 1.5 M saturada con nitrato de amonio. El bismuto y el hierro(III) también son extraídos de este medio en un cierto grado.

30C.3. Extracción en fase sólida

Las extracciones líquido-líquido presentan varias limitaciones. En las extracciones de disoluciones acuosas, los disolventes que se pueden emplear deben ser inmiscibles

[4] Por ejemplo, véase J. A. Dean, en *Analytical Chemistry Handbook*, p. 2.24. Nueva York: McGraw-Hill, 1995.

con el agua y no deben formar emulsiones. Otra dificultad es que en las extracciones líquido-líquido se usan volúmenes relativamente grandes de disolvente, lo cual puede ocasionar problemas con el tratamiento de los desechos. Además, la mayoría de las extracciones se llevan a cabo manualmente y algunas son lentas y tediosas.

Con la **extracción en fase sólida**, o la extracción líquido-sólido, pueden superarse algunos de estos problemas[5]. En las técnicas de extracción en fase sólida se usan membranas o pequeñas jeringas o cartuchos desechables. Para formar la fase de extracción sólida, se recubre o se liga químicamente un compuesto orgánico hidrofóbico a sílice en polvo. Los compuestos pueden ser no polares, medianamente polares o polares. Por ejemplo, un empaquetamiento común es el ligado octadecil-sílice (C_{18}) (ODS). Los grupos funcionales ligados al empaquetamiento atraen a los compuestos hidrofóbicos de la muestra por interacciones van der Waals y los extraen de la disolución acuosa.

La Figura 30.4 muestra un sistema típico de cartucho para extracciones en fase sólida. La muestra se coloca en el cartucho y se aplica presión mediante la jeringa o con una línea de aire o nitrógeno. Alternativamente, se puede usar el vacío para hacer pasar la muestra a través del extractante. Las moléculas orgánicas son extraídas entonces de la muestra y se concentran en la fase sólida. Más tarde pueden ser desplazadas de la fase sólida por medio de un disolvente como el metanol. Al extraer los componentes deseados de un gran volumen de agua y luego recogerlos en un pequeño volumen de disolvente resulta posible concentrar los componentes. Con frecuencia es necesario emplear métodos de preconcentración en los métodos analíticos de trazas. Por ejemplo, las extracciones en fase sólida se usan en la determinación de componentes orgánicos en agua potable por métodos aprobados por la Agencia de Protección Ambiental. En algunos procedimientos de extracción en fase sólida, las impurezas son extraídas en la fase sólida, mientras que los compuestos de interés pasan sin ser retenidos.

Además de los cartuchos empaquetados, la extracción en fase sólida puede realizarse utilizando pequeñas membranas o discos de extracción. Éstos tienen las ventajas de reducir el tiempo de extracción y disminuir el uso de disolventes. La extracción en fase sólida se puede efectuar en sistemas de flujo continuo, los cuales permiten automatizar el proceso de preconcentración.

Una técnica relacionada, denominada **microextracción en fase sólida**, emplea una fibra de sílice fundida, recubierta de un polímero no volátil para extraer los analitos directamente de muestras acuosas o del espacio de cabeza sobre ellas[6]. El analito se reparte entre la fibra y la fase líquida. Después, dichas sustancias son desorbidas térmicamente en el inyector de un cromatógrafo de gases (véase el Capítulo 31). La fibra de extracción se monta en un soporte muy parecido a una jeringa ordinaria. Esta técnica combina la obtención y la preconcentración de la muestra en una única etapa.

Jeringa

Adaptador

Muestra

Extractante en fase sólida

Frita

Figura 30.4. Extracción de fase sólida realizada en un pequeño cartucho. La muestra se coloca en el cartucho y se aplica presión con el émbolo de una jeringa. También se puede usar el vacío para hacer pasar la muestra a través del agente extractante.

30D SEPARACIÓN DE IONES POR INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio iónico es un proceso por el cual los iones retenidos en un sólido poroso, esencialmente insoluble, son intercambiados por los iones de una disolución que se ha puesto en contacto con el sólido. Las propiedades de intercambio iónico

◀ En el proceso de intercambio iónico, se intercambian los iones contenidos en una resina de intercambio iónico por los iones de una disolución que ha sido puesta en contacto con la resina.

[5] Para más información, véase *Solid-Phase Extraction: Principles, Techniques and Applications*, N. J. K. Simpson (eds.). Nueva York: Dekker, 2000; J. S. Fritz, *Analytical Solid-Phase Extraction*. Nueva York: Wiley, 1999; E. M. Thurman y M. S. Mills, *Solid-Phase Extraction: Principles and Practice*, Nueva York: Wiley, 1998.

[6] Para más información, véase *Solid-Phase Microextraction: A Practical Guide*, S. A. S. Wercinski (ed.). Nueva York: Dekker, 1999; *Applications of Solid Phase Microextraction*, J. Pawliszyn (ed.). Londres: Royal Society of Chemistry, 1999.

Figura 30.5. Estructura de una resina intercambio iónico de poliestireno entrecruzado. Se usan resinas similares en las que el grupo $-SO_3^-H^+$ es reemplazado por grupos $-COO^-H^+$, $-NH_3^+OH^-$ y $-N(CH_3)_3^+OH^-$.

de arcillas y zeolitas han sido reconocidas y estudiadas desde hace más de un siglo. Las resinas sintéticas de intercambio iónico fueron producidas por primera vez en 1935 y desde entonces han tenido muchas aplicaciones en el ablandamiento y la desionización de agua, la purificación de disoluciones y la separación de iones.

30D.1. Resinas de intercambio iónico

Las resinas sintéticas de intercambio iónico son polímeros de alto peso molecular que contienen un gran número de un grupo funcional iónico por molécula. Las resinas de intercambio catiónico contienen grupos ácidos, mientras que las resinas de intercambio aniónico tienen grupos básicos. Los intercambiadores de tipo ácido fuerte tienen grupos de ácido sulfónico ($-SO_3^-H^+$) unidos a la matriz polimérica (Figura 30.5) y tienen una mayor aplicación que los intercambiadores del tipo ácido débil, que deben su acción a grupos ácido carboxílicos ($-COOH$). Asimismo, los intercambiadores aniónicos de base fuerte contienen grupos amino cuaternarios $[-N(CH_3)_3^+OH^-]$, mientras que los de tipo base débil contienen aminas secundarias o terciarias.

El intercambio de cationes se ilustra por el equilibrio

$$\underset{\text{sólido}}{xRSO_3^-H^+} + \underset{\text{disolución}}{M^{x+}} \rightleftharpoons \underset{\text{sólido}}{(RSO_3^-)_xM^{x+}} + \underset{\text{disolución}}{xH^+}$$

donde M^{x+} representa un catión y R representa *la parte de una molécula de resina que contiene un grupo ácido sulfónico*. El equilibrio análogo que implica un intercambiador aniónico de base fuerte y un anión A^{x-} es

$$\underset{\text{sólido}}{xRN(CH_3)_3^+OH^-} + \underset{\text{disolución}}{A^{x-}} \rightleftharpoons \underset{\text{sólido}}{[RN(CH_3)_3^+]_xA^{x-}} + \underset{\text{disolución}}{xOH^-}$$

30D.2. Equilibrio de intercambio iónico

El equilibrio de intercambio iónico se puede estudiar mediante la ley de acción de masas. Por ejemplo, cuando una disolución diluida que contiene iones calcio pasa a través de una columna empaquetada con una resina de ácido sulfónico, se establece el siguiente equilibrio:

$$Ca^{2+}(ac) + 2H^+(res) \rightleftharpoons Ca^{2+}(res) + 2H^+(ac)$$

para el cual la constante de equilibrio K' viene dada por

$$K' = \frac{[Ca^{2+}]_{res}[H^+]_{ac}^2}{[Ca^{2+}]_{ac}[H^+]_{res}^2} \qquad (30.4)$$

Como es habitual, los términos que se presentan entre corchetes son concentraciones molares (estrictamente, actividades) de la especie en las dos fases. Observe que $[Ca^{2+}]_{res}$ y $[H^+]_{res}$ son concentraciones molares de los dos iones *en la fase sólida*. Sin embargo, a diferencia la mayoría de los sólidos, estas concentraciones pueden variar desde cero hasta un cierto valor máximo cuando todos los sitios negativos de la resina están ocupados solamente por una especie.

Las separaciones de intercambio iónico se realizan habitualmente en condiciones en las que un ion predomina en *ambas* fases. Así, para la eliminación de iones calcio de una disolución diluida y ligeramente ácida, la concentración del ion calcio será mucho menor que la del ion hidrógeno, tanto en la fase acuosa como en la resina; es decir,

$$[Ca^{2+}]_{res} \ll [H^+]_{res}$$

y

$$[Ca^{2+}]_{ac} \ll [H^+]_{ac}$$

Como consecuencia, la concentración del ion hidrógeno es esencialmente constante en ambas fases y la Ecuación 30.4 puede reordenarse a

$$\frac{[Ca^{2+}]_{res}}{[Ca^{2+}]_{ac}} = K' \frac{[H^+]^2_{res}}{[H^+]^2_{ac}} = K \qquad (30.5)$$

donde K es una constante de distribución análoga a la constante que rige el equilibrio de extracción (véase la Ecuación 30.2). Observe que en la Ecuación 30.5, K representa la afinidad de la resina por el ion calcio en relación con otro ion (en este caso, H^+). En general, cuando K para un ion es grande, la fase de la resina tiene una fuerte tendencia a retener ese ion; cuando K es pequeña, ocurre lo contrario. La selección de un ion de referencia común (como H^+) permite hacer comparaciones entre las constantes de distribución de varios iones sobre un tipo determinado de resina. Esos experimentos revelan que los iones polivalentes son mucho más fuertemente retenidos que las especies que tienen una sola carga. Dentro de un grupo de cargas dado, las diferencias que existen entre los valores de K parecen estar relacionadas con el tamaño del ion hidratado así como con otras propiedades. Por tanto, para una resina sulfonada de intercambio catiónico típica, los valores de K para iones monovalentes disminuyen en este orden: $Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$. Para cationes divalentes, el orden es: $Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > UO_2^{2+}$.

30D.3. Aplicaciones de los métodos de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico se usan para eliminar iones que, en otras condiciones, interferirían en un análisis. Por ejemplo, el hierro(III), el aluminio(III) y muchos otros cationes tienden a coprecipitar con el sulfato de bario durante la determinación del ion sulfato. Cuando una disolución que contiene sulfato pasa a través de una resina de intercambio catiónico, el resultado es la retención de esos cationes y la liberación de un número equivalente de iones hidrógeno. Los iones sulfato pasan libremente a través de la columna y pueden precipitarse del efluente como sulfato de bario.

Otra valiosa aplicación de las resinas de intercambio iónico consiste en concentrar iones a partir de una disolución muy diluida. Así, en una columna de intercambio catiónico se pueden recoger trazas de elementos metálicos contenidos en grandes volúmenes de aguas naturales, y liberarlos de la resina posteriormente mediante el tratamiento con un pequeño volumen de una disolución ácida; el resultado es una disolución mucho más concentrada que puede analizarse por absorción atómica o por espectrometría de emisión ICP (véase el Capítulo 28).

El contenido total de sales de una muestra puede determinarse por valoración del ion hidrógeno liberado al hacer pasar una alícuota de muestra a través de un cambiador catiónico en la forma ácida. Igualmente, se puede preparar una disolución patrón de ácido clorhídrico diluyendo a un volumen conocido el efluente resultante del tratamiento de una resina de intercambio catiónico con una masa conocida de cloruro de sodio. La sustitución de una resina de intercambio aniónico en su forma hidróxido permite la preparación de una disolución básica patrón. Como se comenta en el Recuadro 30.2, las resinas de intercambio iónico se usan también frecuentemente en ablandadores de agua domésticos.

Como muestra la Sección 32D, las resinas de intercambio iónico son particularmente útiles para la separación cromatográfica de especies iónicas tanto inorgánicas como orgánicas.

RECUADRO 30.2

Ablandadores de agua domésticos

El agua dura es rica en sales de calcio, magnesio y hierro. Los cationes de agua dura se combinan con los aniones de ácidos grasos del jabón para formar sales insolubles conocidas como **cuajada** o **cuajada de jabón**. En lugares donde el agua es particularmente dura, esos precipitados pueden verse como anillos grises alrededor de los lavabos y fregaderos.

Un método para resolver el problema del agua dura en el hogar consiste en intercambiar los cationes de calcio, magnesio y hierro por iones de sodio, que forman sales de ácidos grasos solubles. Un ablandador comercial de agua consiste en un tanque que contiene una resina de intercambio iónico, un depósito de almacenamiento para cloruro de sodio y varias válvulas y reguladores para controlar el flujo de agua, como muestra la Figura 30R.1. Durante el ciclo de carga o regeneración, se hace pasar agua salada concentrada procedente del depósito a través de la resina de intercambio iónico, donde los sitios de la resina son ocupados por iones Na^+.

$$\underset{\text{sólido}}{(RSO_3^-)_xM^{x+}} + \underset{\text{agua}}{xNa^+} \rightleftharpoons \underset{\text{sólido}}{xRSO_3^-Na^+} + \underset{\text{agua}}{M^{x+}} \quad \text{(regeneración)}$$

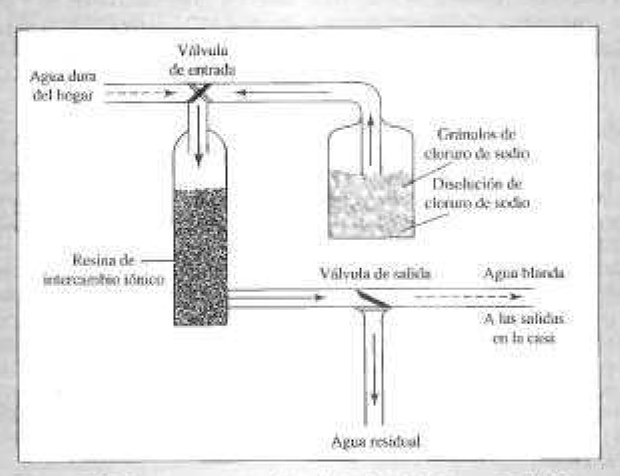


Figura 30R.1. Diagrama de un ablandador doméstico de agua. En el ciclo de carga, las válvulas están en la posición ilustrada. El agua salada del depósito de almacenamiento pasa a través de la resina de intercambio iónico hacia el desagüe. Los iones sodio del agua salada se intercambian con los iones de la resina para salir de ésta en forma de sodio. Cuando se está usando el agua, las válvulas cambian y el agua dura pasa a través de la resina, donde los cationes de calcio, magnesio y hierro reemplazan a los iones de sodio unidos a la resina.

Los cationes M^{x+} (calcio, magnesio o hierro) liberados son arrastrados al desagüe en este ciclo.

Después del ciclo de regeneración, las válvulas que controlan la entrada y la salida de la resina de intercambio iónico cambian de manera que el agua que pro-

viene del suministro de la casa pasa a través de la resina y sale por las llaves del hogar. Cuando el agua dura pasa a través de la resina, los cationes M^{x+} son intercambiados por iones Na^+ y el agua se ablanda.

$$\underset{\text{sólido}}{x\text{RSO}_3^-\text{Na}^+} + \underset{\text{agua}}{\text{M}^{x+}} \rightleftharpoons \underset{\text{sólido}}{(\text{RSO}_3^-)_x\text{M}^{x+}} + \underset{\text{agua}}{x\text{Na}^+} \quad \text{(uso doméstico)}$$

Con el uso, la resina de intercambio iónico acumula gradualmente los cationes del agua dura. Por lo tanto, el ablandador debe recargarse periódicamente haciendo pasar agua salada a través de él y enviando los iones del agua dura hacia el desagüe. Después del ablandamiento, los jabones son mucho más efectivos porque se mantienen dispersos en el agua y no forman cuajadas de jabón. El cloruro de potasio se usa también en lugar del cloruro de sodio y es particularmente conveniente para las personas cuya dieta les prohíbe ingerir sodio. Sin embargo, el cloruro de potasio empleado en ablandadores de agua es más costoso que el cloruro de sodio.

30E SEPARACIONES CROMATOGRÁFICAS

La cromatografía es un método muy utilizado y que permite la separación, identificación y determinación de los componentes químicos en mezclas complejas. Ningún otro método de separación es tan potente y de aplicación tan general como la cromatografía[7]. El resto de este capítulo está dedicado a los principios generales que son aplicables a todos los tipos de cromatografía. Los Capítulos 31 a 33 tratan de algunas aplicaciones de la cromatografía y otros métodos relacionados.

La **cromatografía** es una técnica en la cual los componentes de una mezcla se separan a partir de las diferencias de velocidad a la que son transportados a través de una fase fija o estacionaria por una fase móvil gaseosa o líquida.

30E.1. Descripción general de la cromatografía

Es difícil definir rigurosamente el término **cromatografía**, ya que se ha aplicado ese nombre a varios sistemas y técnicas. Sin embargo, todos esos métodos tienen en común el uso de una **fase estacionaria** y una **fase móvil**. Los componentes de una mezcla son transportados a través de la fase estacionaria por el flujo de una fase móvil, y las separaciones se basan en las diferencias de velocidad de migración entre los distintos componentes de la mezcla.

En cromatografía, la **fase estacionaria** está fija en un lugar, ya sea en una columna o en una superficie plana.

En cromatografía, la **fase móvil** se mueve sobre la fase estacionaria o a través de ella, arrastrando consigo la mezcla de analitos. La fase móvil puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico.

30E.2. Clasificación de los métodos cromatográficos

Los métodos cromatográficos son de dos tipos. En la **cromatografía en columna**, la fase estacionaria está contenida en un tubo estrecho y se fuerza el paso de la fase móvil a través del tubo, ya sea a presión o por gravedad. En la **cromatografía plana**, la fase estacionaria está sostenida sobre una placa plana o en los poros de un papel. Aquí, la fase móvil se desplaza a través de la fase estacionaria por capilaridad o por efecto de la gravedad. Aquí se considera solamente la cromatografía de columna.

◄ La **cromatografía plana** y la **cromatografía en columna** se basan en los mismos tipos de equilibrios.

Como muestra la primera columna de la Tabla 30.4, los métodos cromatográficos se dividen en tres categorías, según la naturaleza de la fase móvil: líquido, gas

◄ La cromatografía de gases y la cromatografía de fluidos supercríticos requieren el uso de una columna. Sólo se pueden usar fases móviles líquidas en superficies planas.

[7] Las referencias generales a la cromatografía incluyen P. Sewell y B. Clarke, *Chromatographic Separations*. Nueva York: Wiley, 1988; *Chromatographic Theory and Basic Principles*, J. A. Jonsson (ed.). Nueva York: Marcel Dekker, 1987. A. Braithwaite y F. J. Smith, *Chromatographic Methods*, 5.ª ed. Londres: Blackie, 1996.

TABLA 30.4

Clasificación de los métodos cromatográficos en columna

Clasificación general	Método específico	Fase estacionaria	Tipo de equilibrio
Cromatografía de gases (CG)	Gas-líquido (GLC)	Líquido adsorbido o unido a una superficie sólida	Reparto entre gas y líquido
	Gas-sólido	Sólido	Adsorción
Cromatografía líquida (CL)	Líquido-líquido o reparto	Líquido adsorbido o unido a una superficie sólida	Reparto entre líquidos inmiscibles
	Líquido-sólido, o adsorción	Sólido	Adsorción
	Intercambio iónico	Resina de intercambio iónico	Intercambio iónico
	Exclusión por tamaño	Líquido en los intersticios de un sólido polímero	Reparto/tamizado
	Afinidad	Líquido con grupo específico unido a una superficie sólida	Reparto entre líquido superficial y líquido móvil
Cromatografía de fluidos supercríticos (SFC) (fase móvil: fluido supercrítico)		Especie orgánica unida a una superficie sólida	Reparto entre fluido supercrítico y superficie unida

y fluido supercrítico. La segunda columna de la tabla revela que hay cinco tipos de cromatografía líquida y dos tipos de cromatografía de gases que difieren en la naturaleza de la fase estacionaria y los tipos de equilibrios entre las fases.

30E.3. La elución en cromatografía en columna

La **elución** es un proceso en el cual los solutos son arrastrados a través de una fase estacionaria por el movimiento de una fase móvil. La fase móvil que sale de la columna se conoce como el **eluato**.

Un **eluyente** es un disolvente que se usa para transportar los componentes de una mezcla a través de una fase estacionaria.

La Figura 30.6 muestra cómo se resuelven mediante **elución** dos componentes de una muestra, A y B, en una columna empaquetada. La columna consiste en un tubo de diámetro estrecho empaquetada con un sólido inerte finamente dividido que contiene la fase estacionaria sobre su superficie. La fase móvil ocupa los espacios abiertos entre las partículas del empaquetamiento. Inicialmente, a tiempo t_0, una disolución de muestra que contiene la mezcla de A y B en la fase móvil se introduce en la cabeza de la columna como una porción estrecha, como muestra la Figura 30.6. Aquí, los dos componentes se distribuyen entre la fase móvil y la fase estacionaria. Entonces se produce la elución, forzando a los componentes de la muestra a pasar a través de la columna, mediante la adición continua de nueva fase móvil.

Con la primera introducción de nueva fase móvil, el **eluyente**, —la porción de la muestra contenida en la fase móvil— desciende a lo largo de la columna, donde tienen lugar nuevos repartos entre la fase móvil y la fase estacionaria (tiempo t_1). El reparto entre la nueva fase móvil y la fase estacionaria tiene lugar simultáneamente en el sitio original de la muestra.

La adición de más disolvente hace que las moléculas de soluto desciendan por la columna en una serie continua de transferencias entre las dos fases. Dado que el movimiento del soluto sólo puede ocurrir en la fase móvil, la *velocidad* media a la que un soluto se mueve *depende de la fracción de tiempo que pase en la fase móvil*. Esta fracción es pequeña para los solutos que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria (componente B en la Figura 30.6, por ejemplo) y grande cuando la retención en la fase móvil es más probable (componente A). En el caso ideal, las diferencias resultantes en la velocidad hacen que los componentes de una mezcla se separen en **bandas** o **zonas** a lo largo de la columna (véase la Figura 30.7). El aislamiento de la especie separada se consigue entonces haciendo pasar a través de la columna una cantidad suficiente de fase móvil para que las bandas individuales lleguen al extremo final (sean *eluidas* de la columna), donde puedan ser recogidas o detectadas (tiempos t_3 y t_4 en la Figura 30.6).

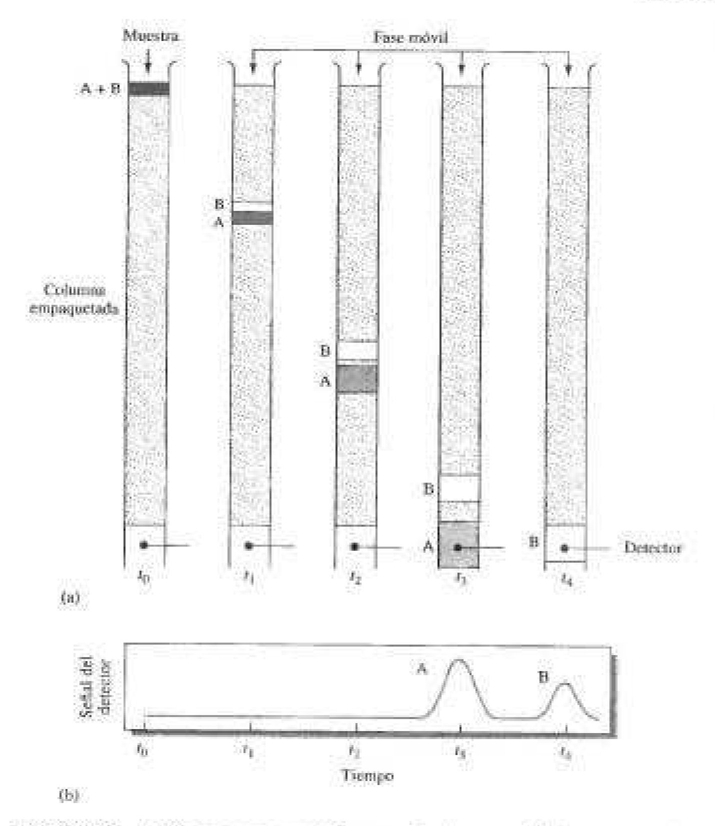


Figura 30.6. (a) Diagrama que muestra la separación de una mezcla de componentes A y B por cromatografía de elución en columna. (b) La señal del detector en las distintas etapas de la elución mostrada en (a).

Cromatogramas

Si un detector que responde a la concentración de soluto se coloca en el extremo final de la columna durante la elución y se representa gráficamente su señal en función del tiempo (o del volumen de la fase móvil añadida), se obtiene una serie de picos, como muestra la parte inferior de la Figura 30.6. Ese diagrama, conocido como **cromatograma**, es útil tanto para el análisis cualitativo como para el análisis cuantitativo. La posición de los picos sobre el eje tiempo puede usarse para identificar los componentes de la muestra; las áreas bajo los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad de cada especie.

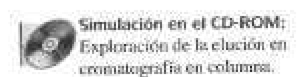
Un **cromatograma** es una gráfica de alguna función de la concentración de un soluto frente al tiempo de elución o el volumen de elución.

Métodos para mejorar el rendimiento de la columna

La Figura 30.7 muestra los perfiles de concentración para las bandas que contienen los solutos A y B en la columna de la Figura 30.6 al tiempo t_1 y a un tiempo poste-



La cromatografía fue inventada por el botánico ruso Mikhail Tswett poco después del inicio del siglo XX. Él empleó la técnica para separar diversos pigmentos vegetales, como clorofilas y xantofilas, haciendo pasar disoluciones de estas especies a través de columnas de vidrio empaquetadas con carbonato cálcico finamente dividido. Las especies separadas aparecían como bandas de colores en la columna, lo cual explica el nombre que eligió para este método (de las palabras griegas *chroma*, que significa «color», y *graphé*, que significa «escribir»).



Simulación en el CD-ROM: Exploración de la elución en cromatografía en columna.

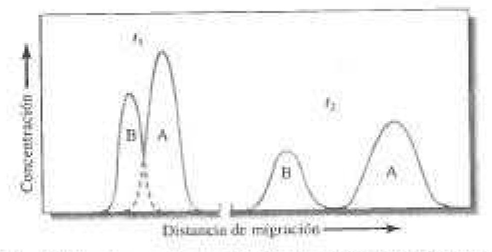


Figura 30.7. Perfiles de concentración de las bandas de soluto A y B a dos tiempos diferentes, durante su migración hacia la parte inferior de la columna de la Figura 30.6. Los tiempos t_1 y t_2 aparecen indicados en la Figura 30.6.

rior t_2[8]. Debido a que B es retenido con mayor fuerza que A por la fase estacionaria, B se retrasa durante la migración. Está claro que la distancia entre los dos aumenta a medida que descienden por la columna. Sin embargo, al mismo tiempo, se produce un ensanchamiento en ambas bandas que reduce la eficiencia de la columna como dispositivo de separación. Aunque el ensanchamiento de las bandas es inevitable, pueden hallarse condiciones en las que el ensanchamiento se produce más lentamente que la separación de las bandas. Así, como muestra la Figura 30.7, es posible separar claramente las especies siempre que la columna sea suficientemente larga.

Hay algunas variables químicas y físicas que influyen en la velocidad de la separación de las bandas y en el ensanchamiento de éstas. En consecuencia, muchas veces es posible mejorar las separaciones mediante el control de las variables que incrementan la velocidad con la que se separan las bandas o que disminuyen la ve-

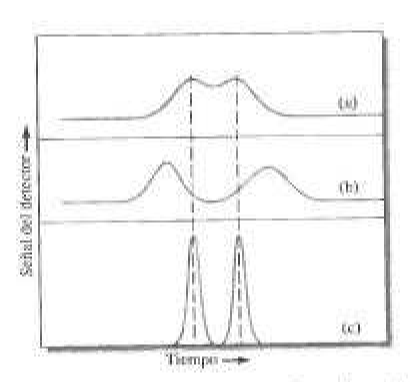


Figura 30.8. Cromatograma de dos componentes que ilustra dos métodos para mejorar la separación: (a) cromatograma original con picos que se solapan; (b) mejora obtenida mediante un incremento en la separación de las bandas; (c) mejora conseguida con un decremento de las anchuras.

[8] Observe que las posiciones relativas de las bandas para A y B en el perfil de concentración en la Figura 30.7 parecen estar invertidas respecto a sus posiciones en la parte inferior de la Figura 30.6. La diferencia está en que las abscisas representan la distancia sobre la columna en la Figura 30.7, mientras que en la Figura 30.6 representan el tiempo. Así, en la Figura 30.6, el *frente* de un pico se encuentra a la izquierda y la *cola* a la derecha; en la Figura 30.7 están en posiciones inversas.

locidad con que las bandas se ensanchan. Estas alternativas se ilustran en la Figura 30.8.

Las variables que influyen en la velocidad relativa a la que migran los solutos a través de una fase estacionaria se describirán en la sección siguiente. Después de esta exposición, volveremos a ocuparnos de los factores que intervienen en el ensanchamiento de las zonas.

30E.4. Velocidad de migración de los solutos

La efectividad de una columna cromatográfica para separar dos solutos depende en parte de la velocidad relativa con que cada una de las dos especies es eluida. A su vez, esos valores de velocidad están determinados por las relaciones de las concentraciones del soluto en cada una de las dos fases.

Constantes de distribución

Todas las separaciones cromatográficas se basan en las diferencias en el grado en que los solutos se distribuyen entre la fase móvil y la fase estacionaria. Para la especie de soluto A, el equilibrio implicado se describe con la ecuación

$$\mathrm{A}(\textit{móvil}) \rightleftharpoons \mathrm{A}(\textit{estacionaria}) \tag{30.6}$$

La constante de equilibrio K_c de esta reacción se conoce como **constante de distribución**, la cual se define como

$$K_c = \frac{(a_A)_S}{(a_A)_M} \tag{30.7}$$

La constante de distribución para un soluto en cromatografía es igual a la relación entre su concentración molar en la fase estacionaria y su concentración molar en la fase móvil.

donde $(a_A)_S$ es la actividad del soluto A en la fase estacionaria y $(a_A)_M$ es la actividad en la fase móvil. A menudo se sustituye c_S, la concentración analítica molar del soluto en la fase estacionaria, por $(a_A)_S$ y c_M por su concentración analítica molar en la fase móvil, $(a_A)_M$. Por lo tanto, la Ecuación 30.7 suele escribirse como

$$K_c = \frac{c_S}{c_M} \tag{30.8}$$

La constante de distribución, en el caso ideal, es constante en un amplio intervalo de concentraciones del soluto; es decir, c_S es directamente proporcional a c_M.

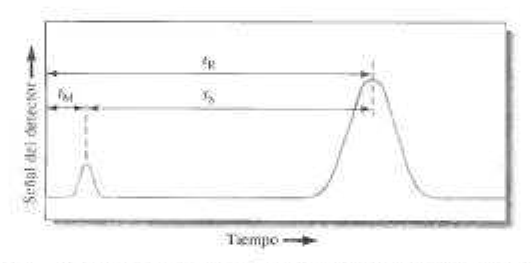


Figura 30.9. Cromatograma típico de una mezcla de dos componentes. El pico pequeño de la izquierda representa un soluto que no está retenido en la columna y, por lo tanto, llega al detector casi inmediatamente después de iniciada la elución. Así, su tiempo de retención t_M es aproximadamente igual al tiempo que requiere una molécula de la fase móvil para pasar a través de la columna.

El tiempo muerto t_M es el tiempo que una especie no retenida tarda en pasar a través de una columna cromatográfica. Todos los componentes pasan esta cantidad de tiempo en la fase móvil. Las separaciones se basan en los diferentes tiempos t_S que pasan los componentes en la fase estacionaria.

El tiempo de retención t_R es el tiempo transcurrido entre la inyección de una muestra y la aparición de un pico de soluto en el detector de una columna cromatográfica.

Tiempos de retención

La Figura 30.9 es un cromatograma sencillo que tiene sólo dos picos. El pico pequeño de la izquierda corresponde a una especie que *no* es retenida por la fase estacionaria. Al tiempo t_M entre la inyección de la muestra y la aparición del primer pico se lo denomina **tiempo muerto** o **tiempo vacío**. El tiempo muerto proporciona una medida de la velocidad media de migración de la fase móvil y es un parámetro importante para la identificación de picos de la sustancia que se desea analizar. Todos los componentes pasan algún tiempo t_M en la fase móvil. Para ayudar en la medida de t_M puede añadirse una especie no retenida, si no hay ninguna presente en la muestra o en la fase móvil. El pico grande en el lado derecho de la Figura 30.9 corresponde a una especie de un analito. El tiempo requerido para que esta zona llegue al detector, después de la inyección de la muestra, se conoce como **tiempo de retención** y se representa con el símbolo t_R. El analito ha sido retenido porque pasa un tiempo t_S en la fase estacionaria. Entonces, el tiempo de retención es

$$t_R = t_S + t_M \tag{30.9}$$

La velocidad lineal media de la migración del soluto, «$\bar{v}$» (usualmente cm/s), es

$$\bar{v} = \frac{L}{t_R} \tag{30.10}$$

donde L es la longitud del empaquetamiento de la columna. Asimismo, la velocidad lineal media, u, de las moléculas de la fase móvil es

$$u = \frac{L}{t_M} \tag{30.11}$$

Relación entre la velocidad de flujo volumétrico y la velocidad de flujo lineal

Experimentalmente, en cromatografía, el flujo de la fase móvil se caracteriza normalmente por la velocidad de flujo volumétrico, F (cm^3/min), a la salida de la columna. Para una columna tubular abierta, F está relacionada con la velocidad lineal a la salida de la columna u_o

$$F = u_o A = u_o \times \pi r^2 \tag{30.12}$$

donde A es el área transversal del tubo (πr^2). En una columna empaquetada, no todo el volumen de la columna está disponible para el líquido, por lo que la Ecuación 30.12 debe ser modificada a

$$F = \pi r^2 u_o \varepsilon \tag{30.13}$$

donde ε es la fracción del volumen total de la columna disponible para el líquido (porosidad de la columna).

Relación entre la velocidad de migración y la constante de distribución

Para relacionar la velocidad de migración de un soluto con su constante de distribución, se expresa dicha velocidad como una fracción de la velocidad de la fase móvil:

$$\bar{v} = u \times \text{fracción de tiempo que pasa el soluto en la fase móvil}$$

Sin embargo, esta fracción es igual al número medio de moles de soluto en la fase móvil en cualquier instante, dividido entre el número total de moles de soluto en la columna:

$$\bar{v} = u \times \frac{\text{moles de soluto en la fase móvil}}{\text{moles totales de soluto}}$$

El número total de moles de soluto en la fase móvil es igual a la concentración molar, c_M, del soluto en esa fase, multiplicado por su volumen, V_M. De forma similar, el número de moles de soluto en la fase estacionaria viene dado por el producto de la concentración c_S del soluto en la fase estacionaria y su volumen, V_S. Por lo tanto,

$$\bar{v} = u \times \frac{c_M V_M}{c_M V_M + c_S V_S} = u \times \frac{1}{1 + c_S V_S / c_M V_M}$$

La sustitución de la Ecuación 30.8 en esta ecuación nos da una expresión para la velocidad de migración del soluto en función de su constante de distribución, y en función también de los volúmenes de las fases estacionaria y móvil:

$$\bar{v} = u \times \frac{1}{1 + K_c V_S / V_M} \tag{30.14}$$

Los dos volúmenes pueden ser estimados a partir del método por el cual ha sido preparada la columna.

El factor de retención, k

El factor de retención es un parámetro experimental importante que se usa mucho para comparar las velocidades de migración de solutos en columnas[9]. Para el soluto A, el factor de retención k_A se define como

$$k_A = \frac{K_A V_S}{V_M} \tag{30.15}$$

donde K_A es la constante de distribución para el soluto A. La sustitución de la Ecuación 30.15 en la Ecuación 30.14 da lugar a

$$\bar{v} = u \times \frac{1}{1 + k_A} \tag{30.16}$$

Para mostrar la forma en que puede deducirse k_A a partir de un cromatograma, se sustituyen las ecuaciones 30.10 y 30.11 en la Ecuación 30.16:

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_M} \times \frac{1}{1 + k_A} \tag{30.17}$$

Esta ecuación se reordena para obtener

$$k_A = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t_S}{t_M} \tag{30.18}$$

El factor de retención k_A para el soluto A está relacionado con la velocidad con la cual A migra a través de una columna. Es la cantidad de tiempo que pasa un soluto en la fase estacionaria en relación con el tiempo que pasa en la fase móvil.

Como muestra la Figura 30.9, t_R y t_M se pueden obtener fácilmente de un cromatograma. Un factor de retención mucho menor que la unidad significa que el soluto sale

[9] En la bibliografía antigua, esta constante se llamaba factor capacidad y su símbolo era k'. Sin embargo, en 1993 el IUPAC Committee on Analytical Nomenclature recomendó que dicha constante recibiera el nombre de *factor de retención* y que su símbolo fuera *k*.

de la columna en un tiempo próximo al tiempo muerto. Cuando el factor de retención es mayor que 20 o 30, los tiempos de elución se vuelven excesivamente largos. En el caso ideal, las separaciones se realizan en condiciones en las que los factores de retención de los solutos de una mezcla están dentro del intervalo de 1 a 5.

▶ En el caso ideal, los factores de retención para los analitos en una muestra oscilan entre 1 y 5.

Los factores de retención en cromatografía de gases pueden ser modificados cambiando la temperatura y el empaquetamiento de la columna, como se comenta en el Capítulo 31. En la cromatografía de líquidos, a menudo es posible manipular los factores de retención para obtener mejores separaciones, modificando la composición de la fase móvil y la fase estacionaria, como se ilustra en el Capítulo 32.

El factor selectividad

El factor de selectividad α para los solutos A y B se define como la relación de la constante de distribución del soluto más fuertemente retenido (B) con respecto a la constante de distribución para el soluto retenido con menos fuerza (A).

El **factor selectividad** α de una columna para los dos solutos A y B se define como

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} \tag{30.19}$$

donde K_B es la constante de distribución para la especie más fuertemente retenida B y K_A es la constante para la especie A, retenida con menos fuerza o cuya elución es más rápida. Según esta definición, *α siempre es mayor que la unidad.*

La sustitución de la Ecuación 30.15 y la ecuación análoga para el soluto B en la Ecuación 30.19 proporciona una relación entre el factor selectividad para dos solutos y sus factores de retención:

▶ El factor de selectividad para analitos en una columna proporciona una medida de la eficacia con que la columna puede separarlos.

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} \tag{30.20}$$

donde k_B y k_A son los factores de retención para B y A, respectivamente. La sustitución de la Ecuación 30.18 para los dos solutos en la Ecuación 30.20 proporciona una expresión que permite la determinación de α a partir de un cromatograma experimental:

$$\alpha = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M} \tag{30.21}$$

Tutorial en el CD-ROM: Cálculo del factor selectividad para dos solutos a partir de un cromatograma.

En la Sección 30E.7 se muestra cómo se usa el factor de retención para calcular el poder de resolución de una columna.

30E.5. Ensanchamiento de banda y eficiencia de la columna

La eficiencia de una columna cromatográfica se ve afectada por el ensanchamiento de banda que se produce cuando los compuestos pasan a través de ella. Antes de definir la eficiencia de la columna en términos más cuantitativos, examinemos las razones por las que se ensanchan las bandas al ir descendiendo por una columna.

La teoría de la velocidad de cromatografía

La teoría de la velocidad de la cromatografía describe las formas y anchuras de las bandas de elución en términos cuantitativos, a partir de un mecanismo de trayectoria aleatoria para la migración de las moléculas a través de una columna. La exposición detallada de esta teoría rebasaría el alcance de este texto. Sin embargo, se puede presentar una imagen cualitativa de por qué se ensanchan las bandas y qué variables mejoran la eficiencia de la columna[10].

[10] Para más información, véase J. C. Giggings, *Unified Separation Science*, pp. 94-96. Nueva York: Wiley, 1991.

Si se examinan los cromatogramas presentados en este capítulo y en el siguiente, se verá que los picos de elución tienen mucho parecido con las curvas de error normales o gaussianas que se presentaron en los Capítulos 6 y 7. Como muestra la Sección 6A.2, las curvas de error normales se racionalizan suponiendo que la incertidumbre asociada a cualquier medida es la suma de un número mucho mayor de incertidumbres pequeñas, aleatorias e individualmente indetectables, cada una de las cuales tiene la misma probabilidad de ser positiva que negativa. De manera similar, la forma gaussiana típica de una banda cromatográfica puede ser atribuida a la combinación aditiva de los movimientos aleatorios de las diversas moléculas cuando éstas descienden por la columna. En el análisis siguiente se supondrá que la muestra se ha introducido en una zona estrecha de forma que la anchura de la inyección no sea el factor limitante que determine la anchura general de la banda de elución. Es importante comprender que las anchuras de las bandas de elución nunca pueden ser *más estrechas* que la anchura de la zona de inyección.

Es instructivo considerar una sola molécula de soluto cuando es sometida a varios miles de transferencias entre las fases estacionaria y móvil durante la elución. El tiempo de residencia en cualquiera de las fases es muy irregular. La transferencia de una a otra fase requiere energía, y la molécula debe adquirir esa energía de su entorno. Así, el tiempo de residencia puede ser corto en algunas transferencias y relativamente largo en otras. Recuerde que el movimiento a lo largo de la columna puede producirse *solamente mientras la molécula está en la fase móvil*. En consecuencia, ciertas partículas migran rápidamente a raíz de ser incluidas accidentalmente en la fase móvil durante la mayor parte del tiempo, mientras que otras se retrasan sólo porque permanecen incorporadas a la fase estacionaria durante un tiempo mayor que la media. El resultado de estos procesos individuales aleatorios es una distribución simétrica de velocidades en torno al valor medio que representa el comportamiento de la molécula media de la sustancia analizada.

Como muestra la Figura 30.10, algunos picos cromatográficos no son ideales y muestran **colas** o **frentes**. En el primer caso, la cola del pico, que aparece a la derecha en el cromatograma, desciende con suavidad mientras que el frente es escarpado. En la tendencia al frente, ocurre lo contrario. Una causa común de la formación

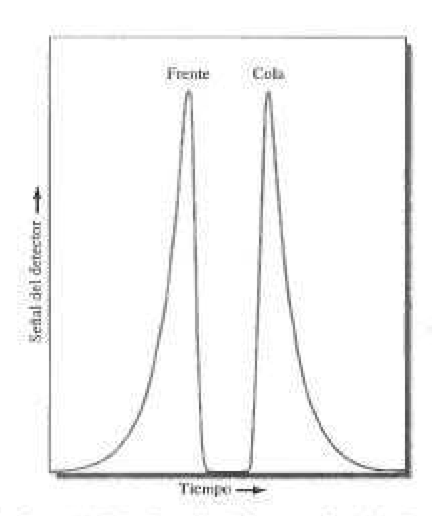


Figura 30.10. Ilustración de la formación de frentes y cola en los picos cromatográficos.

de colas y frentes es una constante de distribución que varía según la concentración. La tendencia a formar frentes también ocurre si la cantidad de muestra introducida en una columna es demasiado grande. Las distorsiones de este tipo son indeseables porque dan lugar a separaciones deficientes y a tiempos de elución menos reproducibles. En la siguiente discusión se supone que la tendencia a la formación de frentes y colas es mínima.

Descripción cuantitativa de la eficiencia de columna

Dos términos relacionados entre sí se usan con frecuencia como medidas cuantitativas de la eficiencia de una columna cromatográfica: (1) **altura de plato** H y (2) **cantidad de platos** o **número de platos teóricos** N. Los dos se relacionan mediante la siguiente ecuación:

$$N = \frac{L}{H} \tag{30.22}$$

donde L es la longitud (usualmente en centímetros) del empaquetamiento de la columna. La eficiencia de las columnas cromatográficas aumenta a medida que aumenta el número de platos N y la altura de plato H se hace más pequeña. Como resultado de las diferencias en el tipo de columna y en las fases móvil y estacionaria se producen enormes diferencias en las eficiencias de las columnas. Las eficiencias expresadas en número de platos pueden variar desde unos centenares hasta varios cientos de millares; no es extraño hallar alturas de plato de pocas décimas y hasta una milésima de centímetro o menos.

En la Sección 6B.2 se dijo que la amplitud de una curva gaussiana se describe por la desviación estándar σ y la varianza σ^2. Debido a que las bandas cromatográficas suelen ser gaussianas y dado que la eficiencia de una columna se refleja en la amplitud de los picos cromatográficas, los cromatógrafos utilizan la varianza por unidad de longitud de la columna como una medida de la eficiencia de la columna. Es decir, la eficiencia de columna H se define como

$$H = \frac{\sigma^2}{L} \tag{30.23}$$

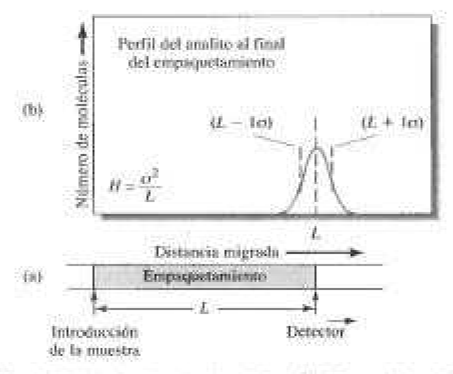


Figura 30.11. Definición de altura de plato, $H = \sigma^2/L$. En (a), la longitud de la columna se ilustra como la distancia desde el punto de entrada de la muestra hasta el detector. En (b) podemos ver la distribución gaussiana de las moléculas de la muestra.

Esta definición de eficiencia de columna se ilustra en la Figura 30.11a, que muestra una columna que tiene un empaquetamiento de L cm de longitud. En la parte superior de este diagrama (Figura 30.11b) se muestra una gráfica de la distribución de las moléculas en toda la longitud de la columna, en el momento en que el pico del analito llega al final del empaquetamiento (es decir, en el tiempo de retención). La curva es gaussiana y las ubicaciones de $L + 1\sigma$ y $L - 1\sigma$ se indican por líneas verticales discontinuas. Observe que las unidades de L son centímetros y las de σ^2 son centímetros cuadrados; así, H representa una distancia lineal también en centímetros (véase la Ecuación 30.23). De hecho, podemos pensar que la altura de plato es la longitud de la columna que contiene una fracción del analito que se encuentra entre L y $L - \sigma$. Dado que el área bajo una curva normal de error limitada por $\pm\sigma$ es aproximadamente el 68% del área total (pág. 115), la altura de plato, tal como ha sido definida, contiene el 34% del analito.

RECUADRO 30.3

¿Cuál es el origen de los términos **plato** y **altura del plato**?

El Premio Nobel de 1952 fue otorgado a dos ingleses, A. J. P. Martin y R. L. M. Synge, por su trabajo en el desarrollo de la cromatografía moderna. En sus estudios teóricos, adaptaron un modelo desarrollado originalmente a principios de la década de 1920 para describir separaciones en columnas de destilación fraccionada. Las columnas de fraccionamiento, que fueron usadas inicialmente en la industria del petróleo para separar hidrocarburos estrechamente relacionados entre sí, estaban formadas por muchos platos de cubierta de burbuja interconectados (véase la Figura 30R.2) en los que se establecía el equilibrio entre vapor y líquido cuando la columna funcionaba en condiciones de reflujo.

Martin y Synge trataron una columna cromatográfica como si consistiera en una serie de platos contiguos semejantes a los de cubierta de burbuja, dentro de los cuales siempre prevalecían las condiciones de equilibrio. Este modelo de platos explica con éxito la forma gaussiana de los picos cromatográficos y también los factores que influyen en las diferencias en la velocidad de migración del soluto. Sin embargo, el modelo de platos no explica adecuadamente el ensanchamiento de las zonas, ya que su supuesto básico es que las condiciones de equilibrio prevalecen en toda la columna durante la elución. Este supuesto nunca puede ser válido en el estado dinámico que existe en una columna cromatográfica, donde las fases se rebasan unas a otras con tal velocidad, que no queda tiempo suficiente para el equilibrio.

Como el modelo de platos no es una representación muy buena de una columna cromatográfica, le recomendamos (1) no atribuir ningún significado especial a los términos *plato* y *altura de plato* y (2) ver estos términos como designaciones de la eficiencia de una columna que sólo se conservan por razones históricas y no porque tengan significado físico alguno. Por desgracia, esos términos están tan arraigados en la bibliografía de la cromatografía, que su sustitución por designaciones más apropiadas parece improbable, por lo menos en un futuro cercano.

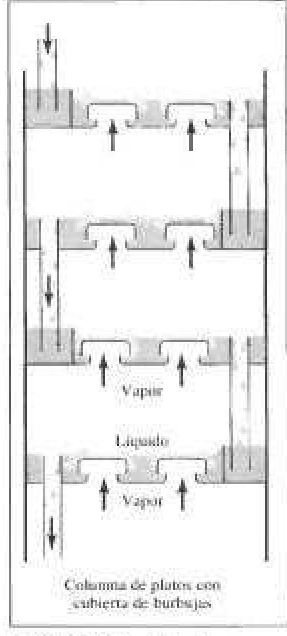


Figura 30R.2. Platos de una columna de fraccionamiento.

Determinación experimental del número de platos de una columna

El número de platos teóricos, N, y la altura del plato, H, se emplean muy a menudo en la bibliografía y por los fabricantes de instrumentos, como medidas del rendimiento de una columna. La Figura 30.12 muestra cómo puede determinarse N a partir de un cromatograma. En este caso se miden el tiempo de retención de un pico t_R

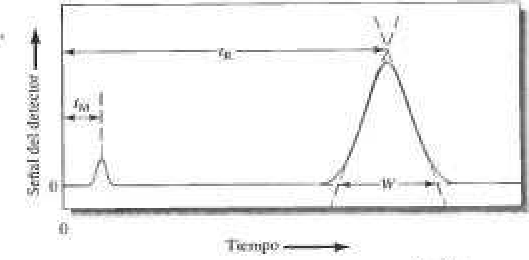


Figura 30.12. Determinación del número de platos, $N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2$.

y su anchura en la base W (en unidades de tiempo). Se puede demostrar (véase el Recuadro 30.4) que puede calcularse el número de platos mediante esta simple relación:

$$N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2 \qquad (30.24)^{11}$$

RECUADRO 30.4

Deducción de la Ecuación 30.24

La varianza del pico que muestra la Figura 30.12 tiene unidades de segundos al cuadrado porque la abscisa es el tiempo en segundos (o a veces en minutos). Esta varianza basada en el tiempo se designa usualmente como τ^2 para distinguirla de σ^2, cuyas unidades son centímetros cuadrados. Las dos desviaciones estándar, τ y σ, se relacionan mediante

$$\tau = \frac{\sigma}{L/t_R} \qquad (30.25)$$

donde L/t_R es la velocidad lineal media del soluto en centímetros por segundo.

La Figura 30.12 ilustra un procedimiento sencillo para aproximar τ a partir de un cromatograma experimental. Las tangentes en los puntos de inflexión a los dos lados del pico cromatográfico se prolongan para formar un triángulo con la línea base. Se puede demostrar que el área de este triángulo es aproximadamente el 96% del área total bajo el pico. En la Sección 6B.2 se demostró que cerca del 96% del área bajo un pico gaussiano queda incluido dentro de más menos dos desviaciones estándar ($\pm 2\sigma$) de su máximo. Así, las intersecciones que muestra la Figura 30.12 se presentan a aproximadamente $\pm 2\tau$ del máximo, y $W = 4\tau$, donde W es la magnitud de la base del triángulo. Sustituyendo esta relación en la Ecuación 30.25 y reordenando se obtiene

$$\sigma = \frac{LW}{4t_R}$$

[11] Muchos sistemas de datos cromatográficos nos dan la anchura a media altura, $W_{1/2}$, en cuyo caso $N = 5.54(t_R/W_{1/2})^2$.

La sustitución de esta ecuación para σ en la Ecuación 30.23 produce lo siguiente:

$$H = \frac{LW^2}{16t_R^2} \qquad (30.26)$$

Para obtener N, se sustituye en la Ecuación 30.22 y se reordena para tener

$$N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2$$

Así, N puede ser calculado a partir de dos medidas de tiempo, t_R y W; para obtener H, también se debe conocer la longitud del empaquetamiento de la columna L.

Para obtener H, se mide la longitud de la columna L y se aplica la Ecuación 30.23.

30E.6. Variables que afectan a la eficiencia de la columna

El ensanchamiento de banda refleja una pérdida de eficiencia de la columna. Cuanto más lentos sean los procesos de transferencia de masa que ocurren cuando un soluto migra a través de una columna, tanto más ancha será la banda a la salida de la columna. Algunas de las variables que afectan la velocidad de transferencia de masa son controlables y pueden ser aprovechadas para mejorar las separaciones. La Tabla 30.5 muestra una lista de las variables más importantes.

El efecto de la velocidad de flujo de la fase móvil

El grado de ensanchamiento de banda depende de la cantidad de tiempo que la fase móvil esté en contacto con la fase estacionaria, lo cual depende a su vez de la velocidad de flujo de la fase móvil. Por esta razón, los estudios de eficiencia se han realizado generalmente mediante la determinación de H (por medio de la Ecuación 30.26) en función de la velocidad de la fase móvil. Las gráficas de cromatografía de líquidos y cromatografía de gases que muestra la Figura 30.13 son típicas de los datos que se obtienen con estos estudios. Aunque ambas muestran un mínimo en H (o un máximo de eficiencia) a bajas velocidades de flujo lineal, el mínimo para la cromatografía de líquidos suele producirse con una velocidad de flujo que se encuentra muy por debajo de los mínimos correspondientes a la cromatografía de gases. Es frecuente que esa velocidad de flujo sea tan baja que el mínimo H no se observe en el caso de la cromatografía de líquidos en condiciones normales de operación.

Generalmente, los cromatogramas de líquidos se obtienen con velocidades de flujo lineal más bajas que los cromatogramas de gases. Además, como muestra la

La **velocidad de flujo lineal** y la **velocidad de flujo volumétrico** son dos cantidades diferentes, pero relacionadas entre sí. La velocidad de flujo lineal se relaciona con la velocidad de flujo volumétrico a partir del área transversal y la porosidad (columna empaquetada) de la columna (véanse las Ecuaciones 30.12 y 30.13).

TABLA 30.5

Variables que influyen en la eficiencia de la columna

Variable	Símbolo	Unidades habituales
Velocidad lineal de la fase móvil	u	cm s^{-1}
Coeficiente de difusión en la fase móvil*	D_M	cm^2 s^{-1}
Coeficiente de difusión en la fase estacionaria*	D_S	cm^2 s^{-1}
Factor de retención (véase la Ecuación 30.18)	k	sin unidades
Diámetro de las partículas del empaquetamiento	d_p	cm
Espesor del recubrimiento líquido de la fase estacionaria	d_f	cm

* Se incrementa cuando se eleva la temperatura y disminuye la viscosidad.

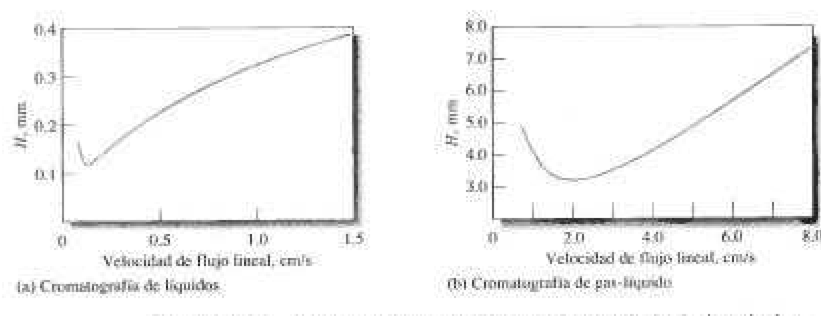


Figura 30.13. Efecto de la velocidad de flujo de la fase móvil sobre la altura de plato para (a) cromatografía de líquidos y (b) cromatografía de gases.

Figura 30.13, las alturas de plato para las columnas cromatográficas de líquidos son de uno o dos órdenes de magnitud más pequeños que las que encontramos en las columnas cromatográficas de gases. Esta ventaja se contrarresta por el hecho de que no resulta práctico usar columnas cromatográficas de líquidos de longitud mayor de 25 a 50 cm, ya que se producen fuertes caídas de presión. En cambio, las columnas cromatográficas de gases pueden ser de 50 m o más de longitud. En consecuencia, el número total de platos, y por ende la eficiencia general de la columna, suele ser superior con las columnas cromatográficas de gases.

Teoría del ensanchamiento de banda

En los últimos 40 años se han hecho enormes esfuerzos teóricos y experimentales para desarrollar relaciones cuantitativas que describan los efectos de las variables experimentales mostradas en la Tabla 30.5 sobre las alturas de plato para varios tipos de columnas. Se ha propuesto y aplicado quizá más de una docena de expresiones para calcular la altura de plato, con diversos grados de éxito. Ninguna de ellas es del todo adecuada para explicar las complejas interacciones físicas y los efectos que dan lugar al ensanchamiento de zona y reducen así la eficiencia de la columna. Sin embargo, algunas de las ecuaciones propuestas se usan con mucha frecuencia, a pesar de no ser perfectas, con el fin de mejorar el rendimiento de la columna. Aquí se presenta una de ellas.

A bajas velocidades de flujo, la eficiencia de las columnas cromatográficas capilares y empaquetadas puede calcularse aproximadamente con la expresión

$$H = \frac{B}{u} + C_S u + C_M u \qquad (30.27)$$

donde H es la altura de plato en centímetros y u es la velocidad lineal de la fase móvil en centímetros por segundo[12]. La cantidad B es el **coeficiente de difusión longitudinal**, mientras que C_S y C_M son los **coeficientes de transferencia de masa** para las fases estacionaria y móvil, respectivamente.

A altas velocidades de flujo en columnas empaquetadas, en las que los efectos del flujo dominan la difusión, la eficiencia se puede calcular aproximadamente mediante

$$H = A + \frac{B}{u} + C_S u \qquad (30.28)$$

[12] S. J. Hawkes, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 393.

donde A es un coeficiente que describe los efectos de trayectorias múltiples (difusión aparente), como se verá más adelante. La Ecuación 30.28 es equivalente a la muy conocida **ecuación de van Deemter** que se usa frecuentemente para describir la eficiencia en cromatografía.

Los estudios teóricos sobre el ensanchamiento de zona realizados en la década de 1950 por ingenieros químicos holandeses desembocaron en la **ecuación de van Deemter**, la cual puede escribirse en esta forma:

$$H = A + B/u + Cu$$

donde las constantes A, B y C son coeficientes de efectos de trayectoria múltiple, difusión longitudinal y transferencia de masa, respectivamente. Hoy consideramos que la ecuación de van Deemter sólo es apropiada para columnas empaquetadas donde la velocidad de flujo es alta. Para los otros casos, la Ecuación 30.27 suele aportar una descripción mejor.

El término de difusión longitudinal B/u La difusión es un proceso en el que las especies migran de una parte más concentrada de un medio a una región más diluida. La velocidad de migración es proporcional a la diferencia de concentraciones entre las regiones y al **coeficiente de difusión** D_M de las especies. Este último, que es una medida de la movilidad de una sustancia en un medio dado, es una constante para una especie dada igual a la velocidad de migración bajo un gradiente de concentración unidad.

En cromatografía, la difusión longitudinal provoca la migración de un soluto del centro concentrado de una banda a las regiones más diluidas a ambos lados de la misma (es decir, a favor y en contra de la dirección del flujo). La difusión longitudinal es una fuente común de ensanchamiento de banda en la cromatografía de gases, donde la velocidad a la cual se difunden las moléculas es alta. El fenómeno tiene poca importancia en cromatografía de líquidos, donde la velocidad de difusión es mucho menor. La magnitud del término B en la Ecuación 30.27 determina en gran parte el coeficiente de difusión D_M del analito en la fase móvil, y es directamente proporcional a esta constante.

Como muestra la Ecuación 30.27, la contribución de la difusión longitudinal a la altura de plato es inversamente proporcional a la velocidad lineal del eluyente. Esa relación no es sorprendente, puesto que el analito está en la columna durante un periodo más corto cuando la velocidad de flujo es alta. Así, la difusión desde el centro de la banda hacia los dos bordes tiene menos tiempo para producirse.

Las disminuciones iniciales de H que aparecen en las dos curvas de la Figura 30.13 son consecuencia directa de la difusión longitudinal. Observe que el efecto es mucho menos pronunciado en la cromatografía de líquidos porque la velocidad de difusión es mucho menor en una fase móvil líquida. La notable diferencia entre las alturas de plato que muestran las dos curvas de la Figura 30.13 se puede explicar también considerando la velocidad relativa de cada una de las dos partes móviles en términos de difusión longitudinal. Es decir, los coeficientes de difusión en el medio gaseoso tienen órdenes de magnitud mayores que en los líquidos. Así, el ensanchamiento de banda se produce en mucha mayor medida en la cromatografía de gases que en la cromatografía líquida.

◀ Los coeficientes de difusión en gases suelen ser unas 1000 veces más grandes que los coeficientes de difusión en líquidos.

El término $C_S u$ de transferencia de masas en la fase estacionaria Cuando la fase estacionaria es un líquido inmovilizado, el coeficiente de transferencia de masa es directamente proporcional al cuadrado del espesor de la película sobre las partículas de soporte, d_f^2, e inversamente proporcional al coeficiente de difusión, D_S, del soluto en la película. Para entender estos efectos, basta con darse cuenta de que ambos reducen la frecuencia media a la cual las moléculas de analito llegan a la interfase donde puede ocurrir la transferencia a la fase móvil. Es decir, con películas gruesas, las moléculas deben realizar un recorrido medio más largo para llegar a la superficie, y con coeficientes de difusión más pequeños su desplazamiento es más lento. La consecuencia es una menor velocidad de transferencia de masa y un aumento en la altura de plato.

Cuando la fase estacionaria es una superficie sólida, el coeficiente de transferencia de masa C_S es directamente proporcional al tiempo que tarda la especie en ser adsorbida o desorbida, lo cual, a su vez, es inversamente proporcional a la constante de velocidad de primer orden para el proceso.

El término $C_M u$ de transferencia de masa de la fase móvil Los procesos de transferencia de masa que tienen lugar en la fase móvil son tan complejos que todavía no tenemos una descripción cuantitativa completa al respecto. Sin embargo,

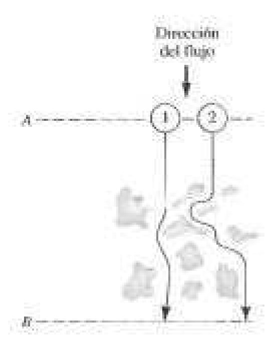


Figura 30.14. Trayectorias típicas de dos moléculas durante la elución. Observe que la distancia recorrida por la molécula 2 es mayor que la recorrida por la molécula 1. Así, la molécula 2 llegará a *B* después que la molécula 1.

tenemos una buena comprensión cualitativa de las variables que afectan al ensanchamiento de zona por esta causa, y este conocimiento ha dado lugar a grandes mejoras en todo tipo de columnas de cromatografía.

Se sabe que el coeficiente de transferencia de masa en la fase móvil C_M es inversamente proporcional al coeficiente de difusión del analito en la fase móvil, D_M. Para columnas empaquetadas, C_M es proporcional al cuadrado del diámetro de la partícula del material de empaquetamiento, d_p^2. Para columnas capilares, C_M es proporcional al cuadrado del diámetro de columna d_c^2 y es función de la velocidad de flujo.

La contribución de la transferencia de masa de fase móvil a la altura de plato es el producto de coeficiente de transferencia de masa C_M (que es función de la velocidad del disolvente) y de la velocidad del disolvente mismo. Así, una contribución neta de $C_M u$ a la altura de plato no es lineal con u (véase la curva rotulada $C_M u$ en la Figura 30.15), sino que depende de forma compleja de la velocidad del disolvente.

El ensanchamiento de zona en la fase móvil se debe en parte a la multitud de trayectorias por las que una molécula (o un ion) puede desplazarse a través de una columna empaquetada. Como muestra la Figura 30.14, las longitudes de esas trayectorias pueden ser muy diferentes; por tanto, los tiempos de residencia en la columna también serán variables, incluso para moléculas de una misma especie. Las moléculas de soluto llegan al final de la columna dentro de cierto intervalo de tiempo, lo cual conduce a un ensanchamiento de la banda. Este efecto de trayectorias múltiples, que a veces se denomina **difusión aparente (eddy diffusion)**, sería independiente de la velocidad del disolvente si no fuera compensado en parte por la difusión ordinaria, a causa de la cual las moléculas que se mueven en una corriente son transferidas a otra cuya trayectoria es diferente. Si la velocidad de flujo es muy baja, se produce un gran número de estas transferencias y cada molécula, en su movimiento columna abajo, usará numerosas trayectorias de flujo, pasando un corto tiempo en cada una. En consecuencia, la velocidad con la cual desciende cada molécula por la columna tiende a aproximarse al valor medio. Así, a velocidades bajas de la fase móvil, la dispersión de las moléculas a causa del efecto de trayectorias múltiples no es significativa. En cambio, a velocidades moderadas o altas no hay tiempo suficiente para que la difusión alcance su valor medio, por lo cual se observa un ensanchamiento de banda a causa de la diferencia en la longitud de las trayectorias. A velocidades suficientemente altas, el efecto de la difusión aparente se vuelve independiente de la velocidad de flujo.

▶ Las trayectorias de la fase móvil a través de la columna son numerosas y tienen diversas longitudes.

Al efecto de difusión aparente se suma otro efecto que surge de las porciones estancadas de la fase móvil que son retenidas por la fase estacionaria. Así, cuando un sólido hace las veces de fase estacionaria, sus poros se llenan con volúmenes *estáticos* de la fase móvil. Las moléculas de soluto tienen que difundirse entonces a través de esas regiones estancadas antes de que pueda producirse transferencia alguna entre la fase móvil *en movimiento* y la fase estacionaria. Esta situación no sólo es aplicable a las fases estacionarias sólidas, sino también a las fases estacionarias líquidas inmovilizadas sobre sólidos porosos, porque el líquido inmovilizado no suele llenar los poros.

▶ Las regiones estáticas de disolvente contribuyen a los incrementos de *H*.

La presencia de porciones estancadas de fase móvil hace que el proceso de intercambio sea más lento y se traduce en una contribución a la altura de plato que es directamente proporcional a la velocidad de la fase móvil e inversamente proporcional al coeficiente de difusión del soluto en la fase móvil. Así pues, el incremento del tamaño de las partículas redunda en un incremento del volumen interno.

Efecto de la velocidad de la fase móvil en términos de la Ecuación 30.27

La Figura 30.15 muestra la variación de los tres términos de la Ecuación 30.27 como una función de la velocidad de la fase móvil. La curva superior es la suma de esos diversos efectos. Observe que hay una velocidad de flujo óptima en la que la altura de plato es mínima y la eficiencia de la separación es máxima.

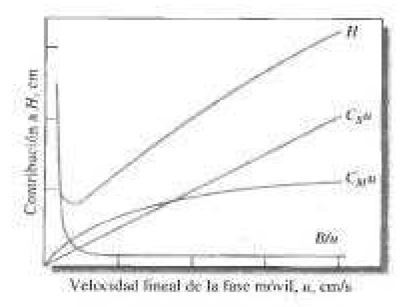
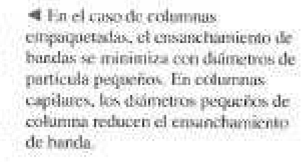


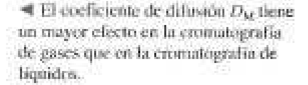
Figura 30.15. Contribución de los diversos términos de transferencia de masa a la altura de plato. $C_S u$ surge de la velocidad de la transferencia de masa hacia y desde la fase estacionaria; $C_M u$ proviene de una limitación de la velocidad de transferencia de masa en la fase móvil; y B/u está asociada con la difusión longitudinal.

Resumen de los métodos para reducir el ensanchamiento de banda Para columnas empaquetadas, una variable que afecta a la eficiencia de la columna es el diámetro de las partículas que constituyen el empaquetamiento. En columnas capilares, el diámetro de la propia columna es una variable importante. El efecto del diámetro de las partículas se demuestra mediante los datos que muestra la Figura 30.16 para cromatografía de gases. Una gráfica similar para la cromatografía de líquidos se presenta en la Figura 32.1. Para aprovechar el efecto del diámetro de columna, se han usado columnas cada vez más estrechas en los últimos años.


◄ En el caso de columnas empaquetadas, el ensanchamiento de bandas se minimiza con diámetros de partícula pequeños. En columnas capilares, los diámetros pequeños de columna reducen el ensanchamiento de banda.

Con fases móviles gaseosas, la velocidad de la difusión longitudinal puede reducirse notablemente disminuyendo la temperatura y, con ello, el coeficiente de difusión. El resultado son alturas de plato significativamente menores a temperaturas más bajas. Este efecto no es habitualmente perceptible en la cromatografía de líquidos porque la difusión es suficientemente lenta para que el término de la difusión longitudinal tenga un efecto escaso sobre la altura general del plato.

Con fases estacionarias líquidas, el espesor de la capa de líquido adsorbido debe minimizarse, ya que C_S de la Ecuación 30.27 es proporcional al cuadrado de esta variable.


◄ El coeficiente de difusión D_M tiene un mayor efecto en la cromatografía de gases que en la cromatografía de líquidos.

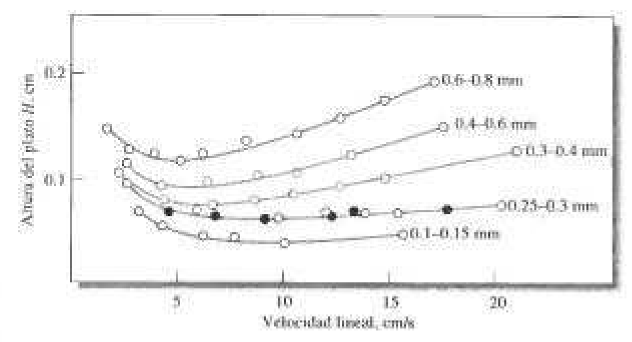


Figura 30.16. Efecto del tamaño de la partícula sobre la altura de plato en una columna de cromatografía de gases. Los números a la derecha de cada curva son los diámetros de las partículas. (Tomado de J. Boheman y J. H. Purnell, en *Gas Chromatography 1958*, D. H. Desty (ed.). Nueva York: Academic Press, 1958.)

30E.7. Resolución de la columna

La **resolución** de una columna cromatográfica es una medida cuantitativa de su capacidad para separar los analitos A y B.

La **resolución** R_s de una columna indica cuál es la separación entre dos bandas en relación con su anchura. La resolución brinda una medida cuantitativa de la capacidad de la columna para separar dos analitos. La importancia de este término se ilustra en la Figura 30.17, que presenta cromatogramas para las especies A y B en tres columnas con diferentes poderes de resolución. La resolución de cada columna se define como

$$R_s = \frac{\Delta Z}{\frac{W_A}{2} + \frac{W_B}{2}} = \frac{2\Delta Z}{W_A + W_B} = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_A + W_B} \tag{30.29}$$

donde todos los términos del lado derecho están definidos en la figura.

Tutorial en el CD-ROM: Cálculo de la resolución de la columna a partir de un cromatograma.

En la Figura 30.17 es evidente que una resolución de 1.5 produce una separación de A y B esencialmente completa, mientras que una resolución de 0.75 no la produce. A una resolución de 1.0, la zona A contiene cerca de un 4% de B y la zona B contiene un 4% de A aproximadamente. A una resolución de 1.5, el solapamiento es de aproximadamente un 0.3%. La resolución de una fase estacionaria puede mejorarse alargando la columna, lo cual incrementa el número de platos. Sin embargo, una consecuencia adversa de los platos añadidos es que el tiempo necesario para separar los componentes se prolonga.

Efecto del factor retención y el factor selectividad sobre la resolución

Puede deducirse directamente una ecuación útil que relaciona la resolución de una columna con el número de platos que ésta contiene y también con los factores retención y selectividad de un par de solutos contenidos en la columna. Así, puede demostrarse[13] que para los dos solutos A y B de la Figura 30.17, la resolución se obtiene mediante la ecuación

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)\left(\frac{k_B}{1 + k_B}\right) \tag{30.30}$$

donde k_B es el factor retención de la especie que se mueve más lentamente y α es el factor selectividad. Esta ecuación puede reordenarse para que muestre el número de platos necesarios para conseguir una resolución específica:

$$N = 16R_s^2\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2\left(\frac{1 + k_B}{k_B}\right)^2 \tag{30.31}$$

Efecto de la resolución sobre el tiempo de retención

Como se dijo anteriormente, el objetivo de la cromatografía es lograr la resolución más alta posible en el menor tiempo posible. Por desgracia, esas metas tienden a ser incompatibles y suele ser necesario llegar a una solución de compromiso entre ambas. El tiempo $(t_R)_B$ necesario para la elución de las dos especies de la Figura 30.17 con una resolución de R_s se calcula mediante

$$(t_R)_B = \frac{16R_s^2H}{u}\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2\frac{(1 + k_B)^3}{(k_B)^2} \tag{30.32}$$

donde u es la velocidad lineal de la fase móvil.

---

[13] Véase D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5.ª ed., p. 689, Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.

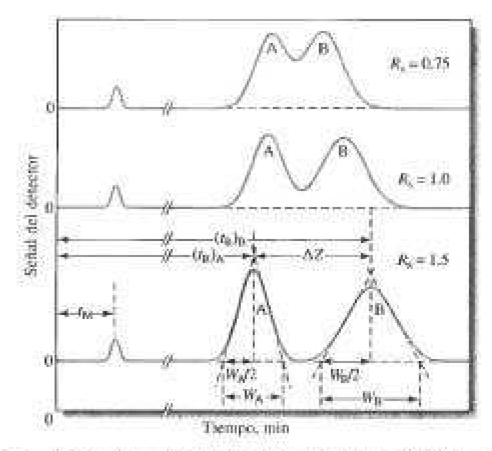


Figura 30.17. Separación con tres valores de resolución: $R_s = 2\Delta Z/(W_A + W_B)$.

EJEMPLO 30.2

Las sustancias A y B tienen tiempos de retención de 16.40 y 17.63 min, respectivamente, en una columna de 30.0 cm. Una especie no retenida pasa a través de la columna en 1.30 min. Las anchuras máximas (en la base) de A y B son 1.11 y 1.21 min, respectivamente. Calcule (a) la resolución de la columna, (b) el número medio de platos en la columna, (c) la altura de plato, (d) la longitud de la columna necesaria para lograr una resolución de 1.5, y (e) el tiempo necesario para eluir la sustancia B en la columna que da un valor R_s de 1.5.

a) Aplicando la Ecuación 30.29 se halla

$$R_s = \frac{2(17.63 - 16.40)}{1.11 + 1.21} = 1.06$$

b) La Ecuación 30.24 permite calcular N:

$$N = 16\left(\frac{16.40}{1.11}\right)^2 = 3493 \quad \text{y} \quad N = 16\left(\frac{17.63}{1.21}\right)^2 = 3397$$

$$N_{\text{prom}} = \frac{3493 + 3397}{2} = 3445$$

c) $H = \dfrac{L}{N} = \dfrac{30.0}{3445} = 8.7 \times 10^{-3}\,\text{cm}$

d) k y α no cambian mucho al incrementarse N y L. Así, sustituyendo L_1 y N_2 en la Ecuación 30.30 y dividiendo una de las ecuaciones resultantes entre la otra se obtiene

$$\frac{(R_s)_1}{(R_s)_2} = \frac{\sqrt{N_1}}{\sqrt{N_2}}$$

(continúa)

donde los subíndices 1 y 2 se refieren a la columna original y la más larga, respectivamente. Al sustituir los valores apropiados de N_1, $(R_s)_1$ y $(R_s)_2$ se obtiene

$$\frac{1.06}{1.5} = \frac{\sqrt{3445}}{\sqrt{N_2}}$$

$$N_2 = 3445\left(\frac{1.5}{1.06}\right)^2 = 6.9 \times 10^3$$

Pero

$$L = NH = 6.9 \times 10^3 \times 8.7 \times 10^{-3} = 60 \text{ cm}$$

e) **Sustituyendo $(R_s)_1$ y $(R_s)_2$ en la Ecuación 30.32 y dividiendo resulta**

$$\frac{(t_R)_1}{(t_R)_2} = \frac{(R_s)_1^2}{(R_s)_2^2} = \frac{17.63}{(t_R)_2} = \frac{(1.06)^2}{(1.5)^2}$$

$$(t_R)_2 = 35 \text{ min}$$

De esta manera, para obtener la resolución mejorada, la longitud de la columna y, por tanto, el tiempo de separación deben duplicarse.

Técnicas de optimización

Las ecuaciones 30.30 y 30.32 sirven de guía para elegir las condiciones que conducen a un grado de resolución deseado con una inversión mínima de tiempo. Un examen de estas ecuaciones revela que cada una está formada por tres componentes. El primero describe la eficiencia de la columna en términos de $\sqrt{N}$ o H. El segundo, que es el cociente donde está α, es un término de selectividad que depende de las propiedades de ambos solutos. El tercer componente es el término del factor retención, que es el cociente donde está k_B; el término depende de las propiedades tanto del soluto como de la columna.

Variación de la altura de plato Como muestra la Ecuación 30.30, la resolución de una columna mejora cuando la raíz cuadrada del número de platos que contiene se incrementa. Sin embargo, el Ejemplo 30.2e revela que incrementar el número de platos es costoso en tiempo, a menos que el incremento se logre reduciendo la altura de plato y no aumentando la longitud de la columna.

Los métodos para minimizar la altura de plato comentados en la Sección 30E.6 comprenden la reducción del tamaño de partícula del material del empaquetamiento, el diámetro de la columna y el espesor de la película líquida. También resulta útil optimizar la velocidad de flujo de la fase móvil.

Variación del factor retención Con frecuencia es posible mejorar significativamente una separación mediante la manipulación del factor retención k_B. Los incrementos de k_B mejoran generalmente la resolución (pero a expensas del tiempo de elución). Para determinar el rango óptimo de valores de k_B, es conveniente escribir la Ecuación 30.30 de la siguiente forma:

$$R_s = Q\left(\frac{k_B}{1 + k_B}\right)$$

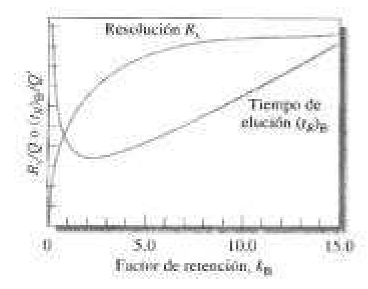


Figura 30.18. Efecto del factor retención k_B en la resolución R_s y el tiempo de elución $(t_R)_B$. Se supone que Q y Q' permanecen constantes ante las variaciones de k_B.

y la Ecuación 30.32 así:

$$(t_R)_B = Q'\left(\frac{(1 + k_B)^3}{(k_B)^2}\right)$$

donde Q y Q' contienen el resto de los términos de las dos ecuaciones. La Figura 30.18 es una gráfica de R_s/Q y $(t_R)_B/Q'$ en función de k_B, suponiendo que Q y Q' se mantengan aproximadamente constantes. Desde luego, deben evitarse los valores de k_B mayores que 10 aproximadamente, porque, aunque aportan un cierto incremento de resolución, prolongan considerablenente el tiempo necesario para las separaciones. En la curva elución-tiempo, el valor mínimo se presenta en $k_B \approx 2$. Por eso el valor óptimo de k_B suele encontrarse en el rango de 1 a 5.

La forma más fácil de mejorar la resolución suele ser la optimización de k. En fases móviles gaseosas, a menudo k se puede mejorar mediante cambios de temperatura. En fases móviles líquidas, los cambios en la composición del disolvente permiten con frecuencia la manipulación de k para lograr mejores separaciones. Un ejemplo del efecto espectacular que se puede obtener con cambios en el disolvente relativamente simples se demuestra en la Figura 30.19. Aquí, pequeñas variaciones en la relación metanol/agua convierten cromatogramas insatisfactorios (a y b) en otros donde los picos para cada componente (c y d) están bien separados. En la mayoría de los casos, el cromatograma ilustrado en (c) es preferible, ya que muestra una resolución adecuada en un mínimo de tiempo. El espesor de la película en la fase estacionaria influye también en el factor retención.

Variación en el factor selectividad No basta optimizar k' e incrementar N para obtener una separación satisfactoria de dos solutos en un tiempo razonable cuando α se acerca a uno. Hay que hallar la forma de incrementar α de modo que k se mantenga en el rango de 1 a 10. Hay varias opciones disponibles, que ordenadas de mayor a menor eficacia previsible y comodidad son: (1) modificar la composición de la fase móvil, (2) modificar la temperatura de la columna, (3) modificar la composición de la fase estacionaria y (4) emplear efectos químicos especiales.

Se ha mostrado un ejemplo del uso de la opción uno para la separación de anisol ($C_6H_5OCH_3$) y benceno[14]. Con una fase móvil que consiste en una mezcla de agua y metanol al 50%, k fue 4.5 para el anisol y 4.7 para el benceno, mientras que α fue sólo de 1.04. Con el empleo de una fase móvil acuosa que contenía un 37% de te-

[14] L. R. Snyder y J. J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 2.ª ed., p. 75. Nueva York: Wiley, 1979.

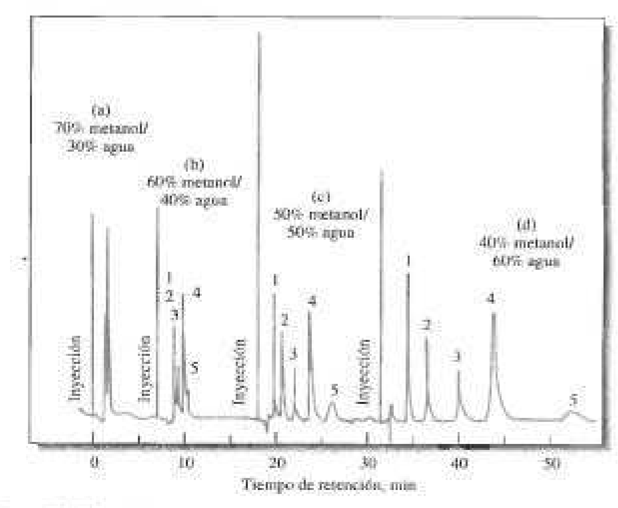
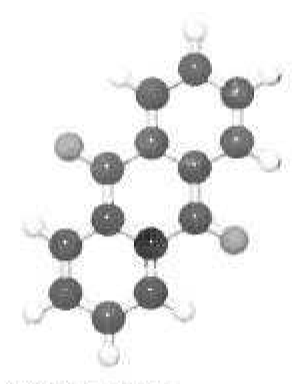


Figura 30.19. Efecto de la variación del disolvente sobre los cromatogramas. Analitos: (1) 9,10-antraquinona; (2) 2-metil-9,10-antraquinona; (3) 2-etil-9,10-antraquinona; (4) 1,4-dimetil-9,10-antraquinona; (5) 2-*t*-butil-9,10-antraquinona.



Modelo molecular de la 9,10-antraquinona.

trahidrofurano se obtuvieron valores k de 3.9 y 4.7, y un valor α de 1.20. El solapamiento de picos fue significativo con el primer sistema de disolventes e insignificante con el segundo.

Un método menos cómodo, pero a menudo muy eficaz para mejorar α manteniendo a la vez los valores de k en su rango óptimo, consiste en alterar la composición química de la fase estacionaria. Para aprovechar esta opción, la mayoría de los laboratorios que realizan separaciones cromatográficas suelen tener varias columnas que pueden intercambiar con un esfuerzo mínimo.

El incremento de las temperaturas suele dar lugar a incrementos de k, pero tienen poco efecto en los valores de α en la cromatografía líquido-líquido y líquido-sólido. Por el contrario, en cromatografía de intercambio iónico, los efectos de la temperatura pueden ser suficientemente grandes para que valga la pena explorar esta opción antes de recurrir a un cambio del material de empaquetamiento de la columna.

Un último método para reforzar la resolución consiste en incorporar a la fase estacionaria una especie que forme complejos con uno o varios componentes de la muestra o que interactúe con ellos de alguna forma. Un ejemplo muy conocido de esta opción es el empleo de un adsorbente impregnado con una sal de plata para mejorar la separación de olefinas. La mejora es consecuencia de la formación de formas complejas entre los iones de plata y los compuestos orgánicos no saturados.

El problema general de la elución

La Figura 30.20 muestra cromatogramas hipotéticos de una mezcla de seis componentes formada por tres pares de componentes con constantes de distribución sumamente diferentes y, por lo tanto, factores de retención muy distintos. En el cromatograma a, las condiciones han sido ajustadas para que los factores de retención de los componentes 1 y 2 (k_1 y k_2) estén en el rango óptimo de 1 a 5. Sin embargo, los factores de los demás componentes son mucho mayores que el óptimo. De esta forma,

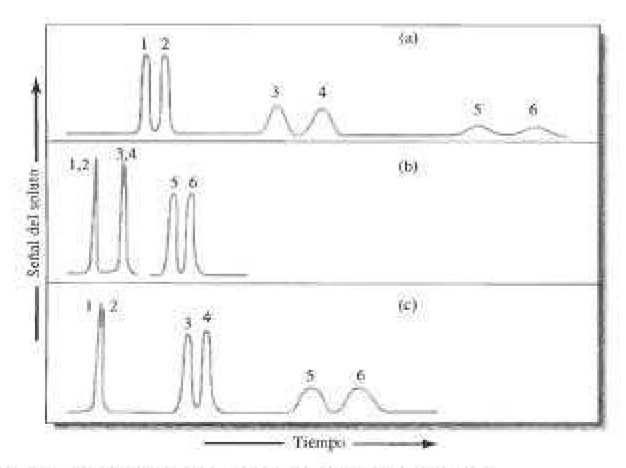


Figura 30.20. El problema general de la elución en cromatografía.

las bandas que corresponden a los componentes 5 y 6 aparecen sólo después de transcurrido un periodo de tiempo muy largo; además, las bandas son tan anchas que puede ser difícil identificarlas sin ambigüedad.

Como muestra el cromatograma b, el cambio de las condiciones para optimizar la separación de los componentes 5 y 6 provoca un amontonamiento de los picos de los cuatro primeros componentes hasta el punto de que su resolución no es satisfactoria. Sin embargo, el tiempo total de elución es el ideal en este caso.

El fenómeno que ilustra la Figura 30.20 se presenta tan a menudo que se le ha dado un nombre: el **problema general de la elución**. Una solución común a este problema consiste en cambiar las condiciones que determinan los valores de k a medida que avanza la separación. Estos cambios pueden ser realizados de manera gradual o continua. Así, para la mezcla que muestra la Figura 30.20, las condiciones iniciales podrían ser las que produjeron el cromatograma a. Inmediatamente después de la elución de los componentes 1 y 2, las condiciones se podrían haber cambiado a las óptimas para separar los componentes 3 y 4 (como en el cromatograma c). Con la aparición de los picos que corresponden a estos componentes, la elución podría completarse en las condiciones establecidas para producir el cromatograma b. Con frecuencia este tipo de procedimiento permite lograr una separación satisfactoria de todos los componentes de una mezcla en un tiempo mínimo.

Para la cromatografía de líquidos, las variaciones de k se consiguen modificando la composición de la fase móvil durante la elución. Ese procedimiento recibe el nombre de **elución en gradiente** o **programación del disolvente**. La elución realizada en condiciones de composición constante de la fase móvil se llama **elución isocrática**. En la cromatografía de gases, la temperatura puede modificarse de manera conocida para provocar cambios en k. Esta modalidad de **programación de temperatura** puede ayudar a conseguir las condiciones óptimas para muchas separaciones.

30E.8. Aplicaciones de la cromatografía

La cromatografía es un instrumento poderoso y versátil para separar especies químicas estrechamente relacionadas entre sí. Además, se puede emplear para la iden-

tificación cualitativa y la determinación cuantitativa de especies separadas. En los Capítulos 31 y 32 se exponen algunos ejemplos de las aplicaciones de los diversos tipos de cromatografía.

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 14 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se sugieren varios ejercicios referentes a la cromatografía. En el primero de ellos se simula el cromatograma de una mezcla de tres componentes. Se hacen variar la resolución, el número de platos teóricos y los tiempos de retención y se observa su efecto en los cromatogramas. El número de platos teóricos necesario para lograr una resolución determinada es tema de otro ejercicio. Se construye una hoja de cálculo para hallar N para varios factores de retención de una mezcla de dos componentes. Se investiga también la forma de picos no ideales. Se investiga una curva de Gauss exponencialmente modificada como función de la constante tiempo de la expresión exponencial. Por último, la optimización de los métodos cromatográficos se ilustra trazando una gráfica con la ecuación de van Deemter para diversos valores de la velocidad de flujo, la difusión longitudinal y el coeficiente de transferencia de masa.

WWWWWWWWW
WWWWWWWWW
WWWWWWWWW

TAREA EN LA RED

Utilice el buscador Google para localizar la tendencia de los picos a retrasarse en la cromatografía de líquidos de fase reversa. Describa el fenómeno y discuta cómo podría minimizarse dicha tendencia. Realice también una búsqueda de los efectos de la temperatura en cromatografía de líquidos. Describa cómo influye la temperatura en las separaciones cromatográficas. A partir de lo que ha aprendido, ¿le parece que la programación de temperaturas sea una ayuda valiosa para efectuar separaciones en cromatografía de líquidos? ¿Por qué sí o por qué no?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

*30.1. ¿Qué es un agente enmascarante y cómo funciona?

30.2. ¿Cuáles son los dos eventos que acompañan un proceso de separación?

*30.3. Mencione tres métodos basados en la separación mecánica de la fase.

30.4. ¿Qué diferencia hay en la estructura de las resinas sintéticas de intercambio iónico de ácido fuerte y débil?

30.5. Defina
*(a) elución.
(b) fase móvil.
*(c) fase estacionaria.
(d) relación de reparto.
*(e) tiempo de retención.
(f) factor de retención.
*(g) factor de selectividad.
(h) altura de plato.

30.6. Cite las variables que conducen al ensanchamiento de zona en cromatografía.

*30.7. ¿Cuál es la diferencia entre la cromatografía de gas-líquido y la cromatografía de líquido-líquido?

30.8. ¿Cuál es la diferencia entre la cromatografía líquido-líquido y líquido-sólido?

*30.9. Describa un método para determinar el número de platos de una columna.

30.10. Cite dos métodos generales para mejorar la resolución de dos sustancias en una columna cromatográfica.

*30.11. La constante de distribución para X entre el n-hexano y el agua es 9.6. Calcule la concentración de X que queda en la fase acuosa después de tratar por extracción 50.0 mL de 0.150 M X con las siguientes cantidades de n-hexano:
(a) una porción de 40.0 mL.
(b) dos porciones de 20.0 mL.

(c) cuatro porciones de 10.0 mL.
(d) ocho porciones de 5.00 mL.

30.12. El coeficiente de distribución para Z entre el *n*-hexano y el agua es 6.25. Calcule el porcentaje de Z que queda en 25.0 mL de agua que tuvo originalmente 0.0600 M en Z después de la extracción con los siguientes volúmenes de *n*-hexano:
(a) una porción de 25.0 mL.
(b) dos porciones de 12.5 mL.
(c) cinco porciones de 5.00 mL.
(d) diez porciones de 2.50 mL.

***30.13.** Calcule el volumen de *n*-hexano que se necesita para reducir la concentración de X en el Problema 30.11 a 1.00×10^{-4} M si 25.0 mL de 0.0500 M X son extraídos con
(a) porciones de 25.0 mL.
(b) porciones de 10.0 mL.
(c) porciones de 2.0 mL.

30.14. Calcule el volumen de *n*-hexano necesario para reducir la concentración de Z en el Problema 30.12 a 1.00×10^{-5} M si 40.0 mL de Z 0.0200 M son extraídos con
(a) porciones de 50.0 mL de *n*-hexano.
(b) porciones de 25.0 mL.
(c) porciones de 10.0 mL.

***30.15.** Averigüe es el coeficiente de distribución mínimo que permite la elinación del 99% de un soluto de 50.0 mL de agua con
(a) dos extracciones de 25.0 mL con tolueno.
(b) cinco extracciones de 10.0 mL con tolueno.

30.16. Si 30.0 mL de agua que es 0.0500 M en Q van a ser extraídos con cuatro porciones de 10.0 mL de un disolvente orgánico no miscible, indique cuál es el coeficiente de distribución mínimo que permite transferir a la capa orgánica todo el soluto, salvo los siguientes porcentajes:
*(a) 1.00×10^{-4}.
(b) 1.00×10^{-3}.
(c) 1.00×10^{-2}.

***30.17.** Una disolución acuosa 0.150 M del ácido orgánico débil HA fue preparada a partir del compuesto puro y tres alícuotas de 50.0 mL fueron transferidas a matraces volumétricos de 100.0 mL. La disolución 1 fue diluida a 100.0 mL con $HClO_4$ 1.0 M; la disolución 2 fue diluida hasta la marca con NaOH 1.0 M y la disolución 3 fue diluida hasta la marca con agua. Una alícuota de 25.0 mL de cada disolución fue extraída con 25.0 mL del *n*-hexano. El extracto tomado de la disolución 2 no contenía trazas detectables de una especie que contuviera A, lo cual indicó que A^- no es soluble en el disolvente orgánico. El extracto tomado de la disolución 1 no contenía ClO_4^- o $HClO_4$, pero se encontró que tenía 0.0454 M en HA (por extracción con NaOH estándar y valoración con HCl estándar). El extracto obtenido de la disolución 3 resultó tener 0.0225 M en HA. Suponga que HA no se asocia ni se disocia en el disolvente orgánico, y calcule
(a) la proporción de distribución para HA entre los dos disolventes.
(b) la concentración de las *especies* HA y A^- en la disolución acuosa 3 después de la extracción.
(c) la constante de disociación de HA en agua.

30.18. Para determinar la constante de equilibrio correspondiente a la reacción

$$I_2 + 2SCN^- \rightleftharpoons I(SCN)_2^- + I^-$$

se extrajeron 25.0 mL de una disolución acuosa 0.0100 M de I_2 con 10.0 mL de $CHCl_3$. Después de la extracción, las medidas espectrofotométricas revelaron que la concentración *de I_2 de la capa acuosa* fue 1.12×10^{-4} M. Luego se preparó una disolución acuosa 0.0100 M en I_2 y 0.100 M en KSCN. Después de la extracción de 25.0 mL de esta disolución con 10.0 mL de $CHCl_3$, la concentración de I_2 *en la capa de $CHCl_3$* fue 1.02×10^{-3} M mediante una medida espectrofotométrica.
(a) ¿Cuál es la constante de distribución para I_2 entre $CHCl_3$ y H_2O?
(b) ¿Cuál es la constante de formación para $I(SCN)_2^-$?

***30.19.** El contenido total de cationes del agua natural se determina con frecuencia intercambiando los cationes por iones hidrógeno en una resina de intercambio iónico de ácido fuerte. Una muestra de 25.0 mL de agua natural fue diluida a 100 mL con agua destilada, y se agregaron 2.0 g de una resina de intercambio catiónico. Después de agitarla, la mezcla fue filtrada y los sólidos retenidos en el papel filtro fueron lavados con tres porciones de 15.0 mL de agua. El filtrado y los materiales del lavado requirieron 15.3 mL de NaOH a 0.0202 M para alcanzar el punto final con verde de bromocresol.
(a) Calcule el número de miliequivalentes de catión presentes en exactamente 1.00 L de muestra. (Aquí, el peso equivalente de un catión es su peso según la fórmula dividido entre su carga.)
(b) Exprese los resultados en miligramos de $CaCO_3$ por litro.

30.20. Un ácido orgánico fue aislado y purificado por recristalización de su sal de bario. Para determinar el peso equivalente del ácido, se disolvió una muestra de 0.393 g de sal en 100 mL de agua aproximadamente. Se hizo pasar la disolución a través de una resina de intercambio iónico de ácido fuerte y luego la columna fue lavada con

agua; el eluato y los lavados fueron valorados con 18.1 mL de NaOH 0.1006 M hasta el punto final usando fenolftaleína.
(a) Calcule el peso equivalente del ácido orgánico.
(b) Una curva de valoración potenciométrica de la disolución resultante cuando una segunda muestra fue tratada del mismo modo, reveló dos puntos finales: uno en pH 5 y el otro en pH 9. ¿Cuál es el peso molecular del ácido?

*30.21. Describa la preparación de exactamente 2.00 L de HCl 0.1500 M a partir de NaCl de grado patrón primario, utilizando una resina de intercambio catiónico.

30.22. Una disolución acuosa que contenía $MgCl_2$ y HCl fue analizada valorando primero una alícuota de 25.00 mL a un punto final con verde de bromocresol con 18.96 mL de NaOH 0.02762 M. A continuación, una alícuota de 10.00 mL fue diluida a 50.00 mL con agua destilada y se hizo pasar a través de una resina de intercambio iónico de ácido fuerte. El eluato y los lavados requirieron 36.54 mL de la disolución de NaOH para llegar al mismo punto final. Determine las concentraciones molares de HCl y $MgCl_2$ de la muestra.

*30.23. Una columna tubular abierta utilizada para cromatografía de gases tenía un diámetro interior de 0.25 mm. Se usó una velocidad de flujo volumétrico de 1.0 mL/min. Halle la velocidad de flujo lineal en cm/s a la salida de la columna.

30.24. Una columna empaquetada para cromatografía de gases tenía un diámetro interior de 5.0 mm. La velocidad de flujo volumétrico a la salida de la columna fue de 50 mL/min. Si la porosidad de la columna era 0.45, ¿cuál era la velocidad de flujo lineal en cm/s?

*30.25. Los siguientes datos corresponden a una columna cromatográfica de líquidos:

Longitud de empaquetamiento	24.7 cm
Velocidad de flujo	0.313 mL/min
V_M	1.37 mL
V_S	0.164 mL

Un cromatograma de una mezcla de especies A, B, C y D proporcionó los siguientes datos:

	Tiempo de retención, min	Anchura de pico en la base (W), min
No retenido	3.1	—
A	5.4	0.41
B	13.3	1.07
C	14.1	1.16
D	21.6	1.72

Calcule
(a) el número de platos a partir de cada pico.
(b) la media y la desviación estándar para N.
(c) la altura de plato para la columna.

30.26. A partir de los datos del Problema 30.20, calcule para A, B, C y D
(a) el factor retención.
(b) la constante de distribución.

*30.27. A partir de los datos del Problema 30.25 calcule para las especies B y C
(a) la resolución.
(b) el factor selectividad.
(c) la longitud de columna necesaria para separar las dos especies con una resolución de 1.5.
(d) el tiempo necesario para separar las dos especies en la columna de la parte (c).

30.28. Con los datos del Problema 30.25, calcule para las especies C y D
(a) la resolución.
(b) la longitud de columna necesaria para separar las dos especies con una resolución de 1.5.

*30.29. Los siguientes datos fueron obtenidos por cromatografía de gas-líquido en una columna empaquetada de 40 cm:

Compuesto	t_R, min	W, min
Aire	1.9	—
Metilciclohexano	10.0	0.76
Metilciclohexeno	10.9	0.82
Tolueno	13.4	1.06

Calcule
(a) el número medio de platos a partir de los datos.
(b) la desviación estándar para el valor medio de (a).
(c) la altura media de plato para la columna.

30.30. A partir de los datos del problema anterior, calcule la resolución para
(a) metilciclohexeno y metilciclohexano.
(b) metilciclohexeno y tolueno.
(c) metilciclohexano y tolueno.

*30.31. Si se desea una resolución de 1.5 al separar metilciclohexano y metilciclohexeno en el Problema 30.29,
(a) ¿cuántos platos se requieren?
(b) ¿qué longitud deberá tener la columna si se emplea el mismo empaquetamiento?
(c) ¿cuál es el tiempo de retención para el metilciclohexeno en la columna de la parte (b)?

30.32. Si V_S y V_M para la columna del Problema 30.29 son 19.6 y 62.6 mL respectivamente, y aparece un pico de aire no retenido al cabo de 1.9 min, calcule
(a) el factor de retención para cada compuesto.
(b) la constante de distribución para cada compuesto.

(c) el factor selectividad para el metilclorohexano y el metilclorohexeno.



*30.33. De acuerdo con estudios de distribución, se sabe que las especies M y N tienen constantes de distribución agua/hexano de 5.93 y 6.11 respectivamente ($K = [M]_{acu}/[M]_{hex}$). Las dos especies tienen que ser separadas por elución con hexano en una columna empaquetada con un gel de sílice que contiene agua adsorbida. La relación V_S/V_M para el empaquetamiento es 0.398.

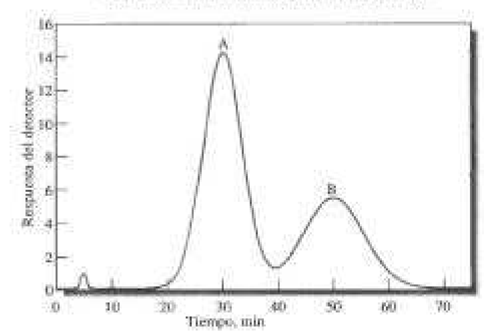
(a) Calcule el factor de retención para cada soluto.
(b) Calcule el factor selectividad.
(c) ¿Cuántos platos se necesitan para tener una resolución de 1.5?
(d) ¿Qué longitud necesita tener la columna si la altura de plato del empaquetamiento es de 1.9×10^{-3} cm?
(e) Si se emplea una velocidad de flujo de 6.56 cm/min, ¿cuánto tardará la elución de las dos especies?



30.34. Repita los cálculos del Problema 30.33 suponiendo que $K_M = 5.81$ y $K_N = 6.20$.

30.35. **Problema de alto grado de dificultad.** La figura muestra el cromatograma de una mezcla de dos componentes en una columna cromatográfica de líquidos empaquetada, de 25 cm. La velocidad de flujo fue de 0.40 mL/min.

(a) Averigüe los tiempos que los componentes A y B pasan en la fase estacionaria.
(b) Halle los tiempos de retención para A y B.
(c) Determine los factores de retención para los dos componentes.
(d) Calcule la anchura total de cada pico y la anchura total a la mitad de los valores máximos.
(e) Encuentre la resolución de los dos picos.
(f) Calcule el número medio de platos para la columna.
(g) Halle la altura media de plato.
(h) ¿Qué longitud de columna se necesitaría para alcanzar una resolución de 1.75?
(i) ¿Qué tiempo se necesitaría para lograr la resolución de la parte (h)?
(j) Suponga que la longitud de la columna se ha fijado a 25 cm y que el material de empaquetamiento está fijo. ¿Qué medidas podría usted tomar a fin de incrementar la resolución para lograr la separación a línea base?
(k) ¿Hay alguna medida que usted pudiera usar para lograr una mejor separación en menos tiempo con la misma columna que en la parte (j)?



CAPÍTULO 31

Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una de las técnicas más usadas en análisis cualitativos y cuantitativos. La fotografía adjunta muestra una columna capilar usada en determinaciones cromatográficas a temperaturas mayores de 400 °C. Las aplicaciones a temperaturas tan altas requieren fases estacionarias especiales y tubos que no se descompongan. La columna mostrada es tubular y de acero inoxidable.

En este capítulo se considera con detalles la cromatografía de gases, lo que incluye las columnas y fases estacionarias más utilizadas. Aunque el capítulo trata principalmente sobre la cromatografía de gas-líquido, también se comenta brevemente la de gas-sólido.

En la cromatografía de gases, los componentes de una muestra vaporizada se separan como consecuencia de su reparto entre una fase móvil gaseosa y otra fase estacionaria líquida o sólida mantenida en una columna[1]*. Al realizar una separación cromatográfica de gases, la muestra se vaporiza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se logra mediante el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de muchos otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito, sino que su única función es transportar el analito a lo largo la columna.*

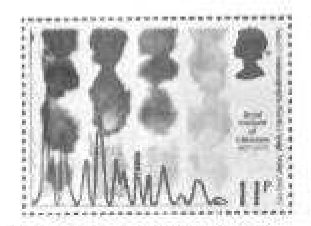
Son dos los tipos de cromatografía de gases, la ***cromatografía de gas-líquido*** *(CGL) y la* ***cromatografía de gas-sólido*** *(CGS). La primera es de amplio uso en todos los campos de la ciencia y su nombre suele abreviarse a* ***cromatografía de gases*** *(CG). La de gas-sólido se basa en una fase estacionaria sólida, donde la retención de los analitos ocurre como resultado de una adsorción física. Esta variante ha tenido aplicación limitada debido a la retención semipermanente de moléculas activas o polares y a que los picos de elución suelen presentar grandes colas (consecuencia de la naturaleza no lineal del proceso de adsorción). Así pues, esta técnica no ha tenido una aplicación generalizada, salvo en la separación de ciertas especies gaseosas de bajo peso molecular; se la analiza brevemente en la Sección 31D.*

La cromatografía de gas-líquido se basa en el reparto del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte o en las paredes del tubo capilar. En 1941, Martin y Synge propusieron por primera vez el concepto de la cromatografía de gas-líquido, y a ellos se debe también el desarrollo de la cromatografía de reparto líquido-líquido. Sin embargo, tuvo que transcurrir más de una década para que se demostrara experimentalmente el valor de la cromatografía de gas-líquido y se la empezara a usar como técnica habitual

En la **cromatografía de gas-líquido**, la fase móvil es un gas y la fase estacionaria o inmóvil es un líquido retenido sobre la superficie de un sólido inerte por adsorción o por enlaces químicos.

En la **cromatografía de gas-sólido**, la fase móvil es un gas, y la estacionaria es un sólido que retiene los analitos por adsorción física. La cromatografía de gas-sólido permite la separación y determinación de gases de bajo peso molecular, como los componentes del aire, sulfuro de hidrógeno, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno.

[1] Véase el tratamiento detallado de la cromatografía de gases en J. Willet, *Gas Chromatography*, Nueva York: Wiley, 1987; R. L. Grob (ed.), *Modern Practice of Gas Chromatography*, 3.ª ed. Nueva York: Wiley, 1995; R. P. W. Scott, *Introduction to Analytical Gas Chromatography*, 2.ª ed. Nueva York: Marcel Dekker, 1997; H. M. McNair y J. M. Miller, *Basic Gas Chromatography*, Nueva York: Wiley, 1998.



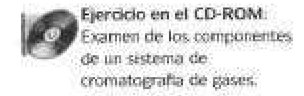
Sello postal en el que se honra a los bioquímicos Archer J. P. Martin (1910-2002) y Richard L. M. Synge (1914-), que ganaron el premio Nobel de química en 1952 por su contribución al desarrollo de la cromatografía moderna.

de laboratorio. En 1955, apareció en el mercado el primer aparato comercial para la cromatografía de gas-líquido. Desde entonces, el crecimiento de la aplicación de esta técnica ha sido espectacular. Hoy en día, se usan en todo el mundo varios centenares de miles de cromatógrafos de gases.

31A INSTRUMENTACIÓN EN CROMATOGRAFÍA DE GAS-LÍQUIDO

Desde su introducción comercial, han ocurrido muchos cambios y mejoras en los instrumentos de cromatografía de gases. En la década de 1970, se hicieron comunes los integradores electrónicos y el equipo de procesamiento de datos por computador. Las décadas de 1980 y de 1990 contemplaron el uso de computadores en el control automático de muchos parámetros instrumentales, como la temperatura de la columna, velocidades de flujo e inyección de la muestra; el desarrollo de instrumentos de muy alto rendimiento a costo moderado y, quizá más importante, el desarrollo de columnas tubulares abiertas, que permiten separar los componentes de mezclas complejas en periodos relativamente breves. Hoy en día, más de 50 fabricantes de instrumentos producen casi 150 modelos de equipos de cromatografía de gases, con precios que varían desde $1000 hasta más de $50 000. Los componentes básicos de un instrumento de cromatografía de gases característico se muestran en la Figura 31.1 y se describen brevemente en esta sección.

31A.1. Sistema de gas portador



Ejercicio en el CD-ROM: Examen de los componentes de un sistema de cromatografía de gases.

El gas de la fase móvil en cromatografía de gases se llama **gas portador**. El helio es el gas más usado; pero también se utilizan el argón, nitrógeno e hidrógeno. Estos gases están disponibles en tanques presurizados. Se requieren reguladores de presión, calibradores y medidores de flujo para controlar la velocidad de flujo del gas.

La velocidad de flujo normalmente se controla mediante un regulador de presión de dos etapas en el canal del gas y algún tipo de regulador de presión o de flujo montado en el cromatógrafo. Las presiones de entrada suelen ser 10-50 psi (libras/pulgada^2) mayores que la presión ambiental, lo que produce velocidades de flujo de 25-150 mL/min en columnas empaquetadas y de 1-25 mL/min con columnas capilares tubulares abiertas. En general, se supone que la velocidad de flujo es constante si la presión de entrada se mantiene constante: mediante un rotómetro colocado en la cabeza de la columna resulta posible establecer las velocidades de flu-

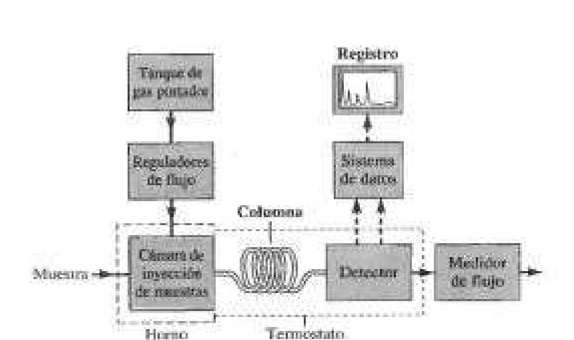


Figura 31.1. Diagrama de bloque de un cromatógrafo de gases típico.

jo pero el dispositivo no es tan preciso como el medidor de pompas de jabón que se muestra en la Figura 31.2. Es usual que el medidor de flujo se localice al final de la columna, como se ilustra en la Figura 31.1. En el trayecto del gas se forma una película de jabón cuando se comprime un bulbo de caucho que contiene una disolución acuosa del jabón o detergente; se mide el tiempo necesario para mover esta película entre dos graduaciones de la bureta y se convierte a velocidad de flujo volumétrica (Figura 31.2). Observe que la velocidad de flujo volumétrica y la de flujo lineal se relacionan mediante las ecuaciones 30.12 o 30.13.

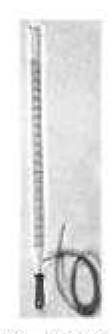


Figura 31.2. Medidor de flujo de pompas de jabón. (Por cortesía de Varian, Inc., Walnut Creek, CA.)

31A.2. Sistema de inyección de muestras

Para que la columna sea eficiente se requiere que la muestra sea de un tamaño adecuado y que se introduzca como un «bolo» de vapor; una inyección lenta o unas muestras de tamaño excesivo producen ensanchamiento de bandas y una deficiente redisolución. Se usan microjeringas calibradas, como las de la Figura 31.3, para inyectar muestras de líquido a través de un septum de caucho o silicona en un puerto de muestras calentado y que se localiza en la cabeza de la columna. Generalmente, el puerto de muestras (Figura 31.4) se mantiene unos 50 °C por encima del punto de ebullición del componente menos volátil de la muestra. En el caso de columnas analíticas empaquetadas normales, el tamaño de la muestra varía desde menos de 1 μl hasta 20 μl. Las columnas capilares requieren muestras que sean menores en un factor al menos de 100. Suele ser necesario emplear un divisor de muestras con las columnas capilares, a fin de introducir una fracción pequeña conocida (1:100 a 1:500) de la muestra inyectada, mientras que el resto se desecha. Los cromatógrafos de gases comerciales diseñados para columnas capilares incluyen estos divisores y permiten además la inyección sin división cuando se usan columnas empaquetadas.

Mediante una válvula de muestras, como la que se ilustra en la Figura 31.5, se pueden obtener tamaños de muestras de gases y líquidos más reproducibles para el análisis cuantitativo. Con este dispositivo, resulta posible reproducir los tamaños de muestra con reproducibilidades mejores del 0,5%. Las muestras sólidas se introducen en disolución o, alternativamente, se sellan en el interior de ampollas de pared

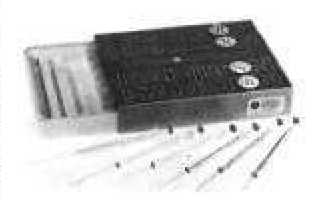


Figura 31.3. Juego de microjeringas para inyección de muestras. (Por cortesía de Varian, Inc., Walnut Creek, CA.)

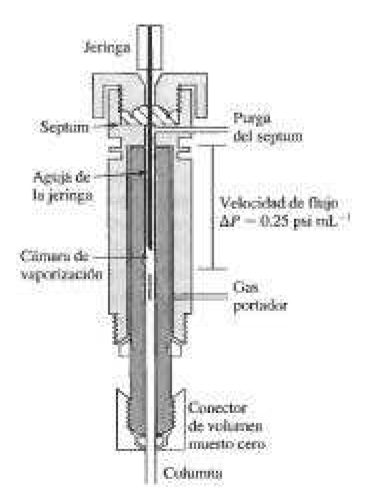


Figura 31.4. Corte transversal de un inyector directo de vaporización instantánea.

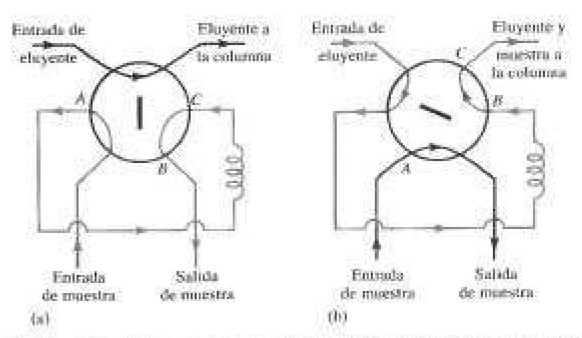


Figura 31.5. Válvula de muestras giratoria. (a) Posición de la válvula para el llenado del bucle de muestras *ACB*; (b) posición para introducción de la muestra en la columna.

delgada, que se introducen en la cabeza de la columna y se perforan o comprimen desde el exterior.

31A.3. Configuraciones de columnas y hornos de columnas

Los tipos generales de columnas en la cromatografía de gases son dos, las **columnas empaquetadas** y las **columnas tubulares abiertas** o **capilares**. En el pasado, la mayor parte de los análisis de cromatografía de gases se hacían con columnas empaquetadas. En muchas aplicaciones actuales, se las ha sustituido por las columnas tubulares abiertas, más rápidas y eficientes.

Las columnas cromatográficas varían en su longitud desde menos de 2 m hasta más de 50 m. Se fabrican de acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o Teflón. A fin de que encajen en un horno para su calentamiento, es habitual enrollarlas en serpentines con diámetros de 10 a 30 cm (Figura 31.6). La Sección 31B incluye un análisis detallado de las columnas, empaquetamientos de columnas y fases estacionarias.

La temperatura de las columnas es una variable importante que, para trabajar con precisión, debe controlarse con una exactitud de unas pocas décimas de grado. Así pues, la columna se coloca habitualmente dentro de un horno con termostato. La temperatura óptima de la columna depende del punto de ebullición de las muestras y del grado de separación necesario. En términos generales, una temperatura igual o un poco mayor que el punto de ebullición medio de las muestras permite una duración razonable (2-30 min). En el caso de muestras con un intervalo de ebullición amplio, frecuentemente es aconsejable utilizar un **programa de temperaturas**, con el que se incremente la temperatura de la columna de forma continua o escalonada, a medida que avanza la separación. En la Figura 31.7 se muestra la mejora de un cromatograma con la programación de la temperatura.

La programación de temperatura en cromatografía de gases consiste en incrementar la temperatura de la columna de forma continua o escalonada durante la elución.

Por lo general, la resolución óptima se asocia a la mínima temperatura; sin embargo, ello implica un mayor tiempo de elución y, por lo tanto, de análisis. Las Figuras 31.7a y 31.7b ilustran este principio.

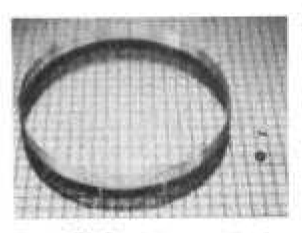


Figura 31.6. Columna capilar de sílice fundida de 25 m. (Por cortesía de Varian, Inc., Walnut Creek, CA.)

31A.4 Sistemas de detección

Se han investigado y empleado decenas de detectores en las separaciones por cromatografía de gases. A continuación, se describen en primer lugar las características más recomendables en un detector de cromatografía de gases y luego se analizan los sistemas de detección más utilizados.

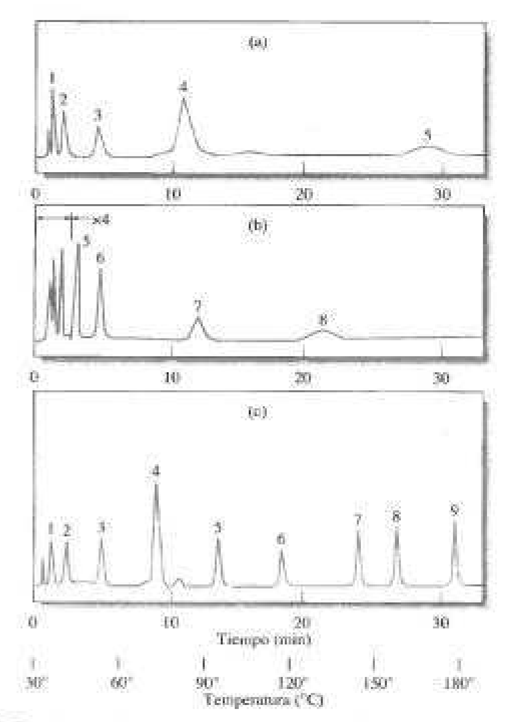


Figura 31.7. Efecto de la temperatura en cromatografía de gases. (a) Isotérmica a 45 °C; (b) isotérmica a 145 °C; (c) programación de 30 °C a 180 °C. (Tomado de W. E. Harris y H. W. Habgood, *Programmed Temperature Gas Chromatography*, p. 10. Nueva York: Wiley, 1966. Reproducido con autorización del autor.)

Características del detector idóneo

Un detector idóneo en cromatografía de gases tiene las características siguientes:

1. Sensibilidad adecuada. En general, la sensibilidad de los detectores actuales se ubica en el intervalo de 10^{-8} a 10^{-15} gramos de soluto por segundo.
2. Buena estabilidad y reproducibilidad.
3. Respuesta lineal a solutos que abarque varios órdenes de magnitud.
4. Intervalo de temperatura desde la ambiental hasta al menos 400 °C.
5. Tiempo de respuesta breve e independiente de la velocidad de flujo.
6. Alta fiabilidad y facilidad de empleo. El detector debe ser, en la medida de lo posible, a prueba de errores en manos de operadores inexpertos.
7. Similitud en la respuesta a todos los solutos o, alternativamente, respuesta muy predecible y selectiva hacia una clase de solutos.
8. Que no destruya la muestra.

No es necesario decir que ningún detector actual posee todas esas características. En la Tabla 31.1 se enumeran algunos de los más utilizados. En los párrafos siguientes se describen cuatro de los detectores de empleo más frecuente.

TABLA 31.1
Detectores de cromatografía de gases

Tipo	Muestras aplicables	Límite de detección característico
Ionización de llama	Hidrocarburos	0.2 pg/s
Conductividad térmica	Detector universal	500 pg/mL
Captura electrónica	Compuestos halogenados	5 fg/s
Espectrómetro de masas	Ajustable a cualquier especie	0.25-100 pg
Termoiónico	Compuestos con nitrógeno y fósforo	0.1 pg/s (P) 1 pg/s (N)
Conductividad eléctrica (Hall)	Compuestos que contienen halógenos, azufre o nitrógeno	0.5 pg Cl/s 2 pg S/s 4 pg N/s
Fotoionización	Compuestos ionizables por radiación ultravioleta	2 pg C/s
Transformada de Fourier IR	Compuestos orgánicos	0.2 a 40 ng

Detectores de ionización de llama

El detector de ionización de llama (FID) es el más usado y aplicable en cromatografía de gases. Con detector como el que se muestra en la Figura 31.8, el efluente de la columna se dirige hacia una pequeña llama de aire/hidrógeno. Muchos compuestos orgánicos producen iones y electrones cuando se pirolizan a la temperatura de una llama de aire/hidrógeno. La detección consiste en la monitorización de la corriente que se produce al captar las cargas. La recolección los iones y electrones se consigue aplicando varios centenares de voltios entre la punta del mechero y un electrodo colector, localizado encima de la llama. La corriente resultante (~10^{-12} A) se mide entonces con un picoamperímetro.

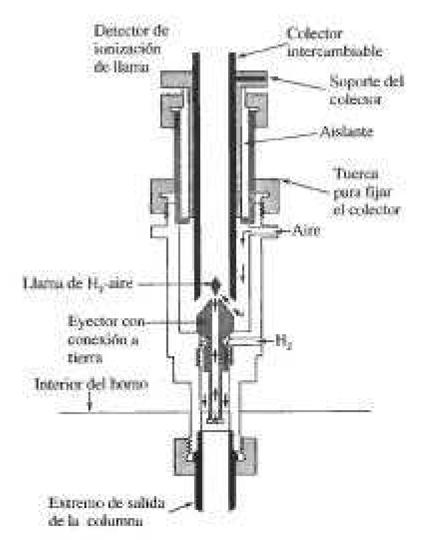


Figura 31.8. Detector de ionización de llama característico. (Por cortesía de Agilent Technologies, Palo Alto, CA.)

La ionización de compuestos de carbono en una llama es un proceso poco conocido, si bien se ha observado que el número de iones producido es casi proporcional al de átomos de carbono *reducidos* en la llama. El detector de ionización de llama responde al número de átomos de carbono que entran en el detector por unidad de tiempo, de modo que es un dispositivo *sensible a la masa*, no a la concentración. En consecuencia, este detector tiene la ventaja de que los cambios en la velocidad de flujo de la fase móvil tienen un efecto mínimo en la respuesta del detector.

Ciertos grupos funcionales, por ejemplo, el carbonilo, alcohol, halógeno y amina, producen pocos iones, o ninguno, en una llama. Además, el detector no es sensible a gases no combustibles, como H_2O, CO_2, SO_2 y NO_x. Estas propiedades hacen que el detector de ionización de llama sea de máxima utilidad general para el análisis de muchas muestras orgánicas, incluso las que están contaminadas con agua y óxidos de nitrógeno y azufre.

El detector de ionización de llama tiene una alta sensibilidad ($\sim 10^{-13}$ g/s), un intervalo de respuesta lineal grande ($\sim 10^7$) y un nivel bajo de ruido. En general, es resistente y de fácil uso. Una de sus desventajas es que destruye la muestra durante el paso de combustión.

Detectores de conductividad térmica

El **detector de conductividad térmica** (DCT) fue uno de los primeros que se usaron en cromatografía de gases y todavía tiene mucha aplicación. Consiste en una fuente calentada mediante electricidad, cuya temperatura a una energía eléctrica constante depende de la conductividad térmica del gas que lo rodea. El elemento calentado puede ser un alambre fino de platino, oro o tungsteno (Figura 31.9a), o un

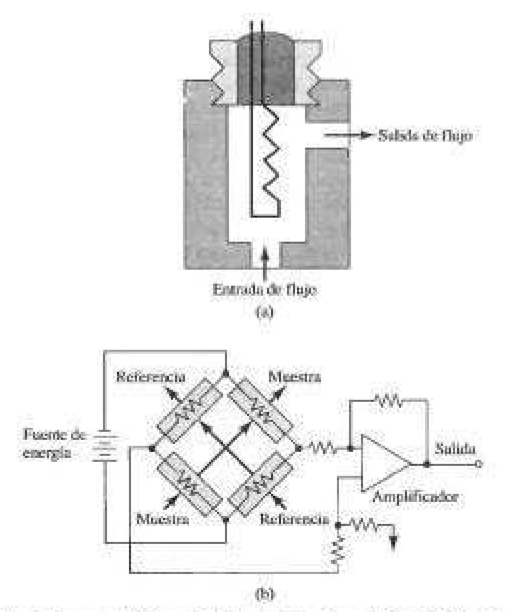


Figura 31.9. Esquema de (a) una celda de detector de conductividad térmica y (b) un conjunto de dos celdas de detector de muestras y dos celdas de detector de referencia. (Tomado con autorización de J. Hinshaw, *LC-GC*, **1990**, *8*, 298.)

pequeño termistor. La resistencia eléctrica de este elemento depende de la conductividad térmica del gas. Habitualmente, se usan detectores gemelos, uno localizado sobre la cámara de inyección de muestras y el otro inmediatamente debajo de la columna; alternativamente también se puede dividir la corriente del gas. Los detectores se incorporan en los dos brazos de un circuito de puente sencillo (Figura 31.9), de modo que se cancela la conductividad térmica del gas portador. Además, se minimizan los efectos de las variaciones en la temperatura, presión y energía eléctrica. La conductividad térmica del helio e hidrógeno es aproximadamente de seis a diez veces mayor que la de muchos compuestos orgánicos. Así, incluso pequeñas cantidades de especies orgánicas provocan disminuciones relativamente grandes en la conductividad térmica del efluente de la columna, lo que aumenta considerablemente la temperatura del detector. La detección por conductividad térmica es menos satisfactoria con gases portadores cuya conductividad se asemeje estrechamente a la de muchos componentes de la muestra.

Las ventajas del detector de conductividad térmica radican en su sencillez, su gran intervalo dinámico lineal (de casi cinco órdenes de magnitud), su respuesta general a especies orgánicas e inorgánicas, y su naturaleza no destructiva, que permite recoger los solutos después de la detección. Su limitación principal es su sensibilidad relativamente baja. Otros detectores superan su sensibilidad en factores de 10^4-10^7.

Detectores de captura electrónica

El detector de captura electrónica se ha convertido en uno de los más usados para muestras ambientales, ya que responde selectivamente a compuestos orgánicos que contienen halógenos, como los plaguicidas y bifenilos policlorados. En este detector, el eluyente de la muestra de una columna pasa sobre un emisor de radiación beta, usualmente níquel 63. Un electrón del emisor causa la ionización del gas portador (en muchos casos, nitrógeno) y la producción de una corriente de electrones. En ausencia de especies orgánicas, este proceso de ionización genera una corriente constante entre un par de electrodos. Sin embargo, la corriente disminuye mucho en presencia de moléculas orgánicas que contengan grupos funcionales electronegativos, que tienden a capturar electrones. Los compuestos del tipo de los halógenos, peróxidos, quinonas y grupos nitro se detectan con alta sensibilidad. El detector no es sensible a grupos funcionales del tipo de las aminas, alcoholes e hidrocarburos.

Los detectores de captura electrónica son muy sensibles y tienen la ventaja de no alterar significativamente la muestra (a diferencia del detector de ionización de llama, que la consume). Sin embargo, la respuesta lineal del detector está limitada a unos dos órdenes de magnitud.

Espectrometría de masas

Uno de los detectores más poderosos en cromatografía de gases es el espectrómetro de masas. La combinación de estas dos técnicas se conoce como **cromatografía de gases/masas (CG/MS)**[2]. Como se analiza en el Capítulo 28, el espectrómetro de masas mide la relación masa/carga (m/z) de iones que se producen a partir de la muestra. Muchos de los iones producidos son monovalentes ($z = 1$), de modo que el usuario del espectrómetro de masas frecuentemente habla de la medida de la masa de los iones, cuando en realidad se mide la relación masa/carga.

En la Figura 31.10 se muestra un diagrama de bloques de un espectrómetro de masas molecular típico. Las moléculas de la muestra entran en el espectrómetro por el sistema de entrada. En el caso de la CG, la muestra está en la forma de vapor y la entrada debe hacer de interfase entre el sistema de CG a presión atmosférica y el sistema

[2] Véase M. McMaster y C. McMaster, *CG/MS: A Practical User's Guide*. Nueva York: Wiley-VCH, 1998.

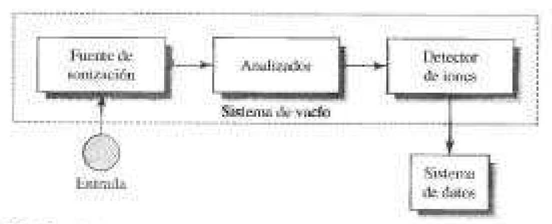


Figura 31.10. Diagrama de bloques de un espectrómetro de masas. La muestra entra en la fuente de ionización por el sistema de entrada. Sus moléculas se convierten en iones y a menudo se fragmentan en la fuente. Los iones pasan después al analizador, donde se separan según su relación masa/carga. Por último, los iones separados llegan al detector de iones, donde producen una señal eléctrica que se registra y se representa gráficamente con el sistema de datos.

del espectrómetro de masas, de baja presión (10^{-5} a 10^{-8} torr). Se necesita un sistema de vacío refinado para mantener la baja presión. En el espectrómetro de masas, las moléculas de la muestra entran en una fuente de ionización, que ioniza la muestra. Las fuentes de ionización de los espectrómetros de masas moleculares tienen energía suficiente para romper los enlaces químicos en las moléculas de la muestra, pero no para descomponer esas moléculas en sus átomos, como ocurre en la espectrometría de masas atómica (Capítulo 28). Las fuentes de ionización en la CG/MS producen fragmentos, que también se pueden ionizar. Por lo tanto, de la fuente de iones salen los iones de las moléculas de la muestra, llamados **iones moleculares**, fragmentos ionizados y moléculas no ionizadas. Los fragmentos y moléculas sin carga normalmente son eliminados de la fuente de iones por las bombas de vacío utilizadas para producir el ambiente de baja presión. La sección siguiente del espectrómetro de masas es el analizador. Éste sirve para dividir los iones según sus valores m/z, al igual que en la espectrometría de masas atómica (Sección 28F.2). Posteriormente, los iones separados

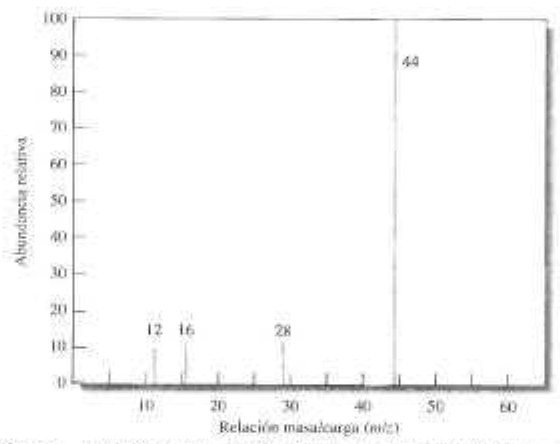


Figura 31.11. Espectro de masas del CO_2. Observe que el ion molecular aparece con $m/z = 44$ (C = 12, O = 16). Los iones de los fragmentos aparecen a valores de m/z de 28, 16 y 12, que corresponden a CO^+, O^+ y C^+, respectivamente.

se detectan y el sistema de análisis de datos genera una gráfica de la intensidad de los iones frente al valor m/z.

En la Figura 31.11 se muestra el espectro de masas de una molécula sencilla, el CO_2. Observe que están presentes varios iones de fragmentos. La rotura de un enlace C—O en el ion molecular produce CO^+ ($m/z = 28$) y O^+ ($m/z = 16$). La pérdida de ambos átomos de oxígeno origina C^+ ($m/z = 12$). En este ejemplo, sólo hay iones positivos, pero también se pueden producir y detectar iones negativos.

Sistemas de entrada Además de por las entradas del cromatógrafo de gases, las muestras pueden introducirse de diversas maneras en el espectrómetro de masas molecular. Los sólidos se pueden colocar en la punta de una varilla que se inserta en la cámara de vacío para evaporar o sublimar la muestra por calentamiento. Los líquidos pueden introducirse a través de entradas especiales de flujo controlado o desorberse desde una superficie a la cual recubran en forma de película fina. En general, las muestras para la espectrometría de masas molecular deben ser puras, ya que la fragmentación hace que el espectro de masas de mezclas sea muy difícil de interpretar. La cromatografía de gases es una forma ideal de introducir mezclas, ya que los componentes de la mezcla se separan por CG antes de su introducción en el espectrómetro de masas.

Fuentes de ionización Están disponibles diversos tipos de fuentes de ionización para la espectrometría de masas molecular. Las fuentes más usadas se enumeran en la Tabla 31.2[3]. Una de las más utilizadas es la de impacto electrónico (EI). En ella, se bombardea a las moléculas con un haz de electrones de alta energía. Ello produce iones positivos, iones negativos y especies neutras. Los iones positivos se dirigen hacia el analizador por repulsión electrostática.

En la EI, el haz de electrones tiene tanta energía que se producen muchos fragmentos. Sin embargo, estos últimos son muy útiles para identificar las especies moleculares que entran en el espectrómetro. En CG/MS, sólo se utilizan las fuentes de impacto electrónico e ionización química.

Analizadores El analizador de masas separa los iones según sus valores de m/z. Los analizadores más utilizados se enumeran en la Tabla 31.3[4]. Los más frecuentes en CG/MS son el de filtro de masas de cuadrupolo y la trampa de iones. Los espectrómetros de masas de alta resolución emplean el analizador de doble enfoque, el de resonancia de iones-ciclotrón y el de tiempo de vuelo.

Detectores de iones En estos espectrómetros de masas, los iones se detectan tras su colisión contra una superficie detectora. Las colisiones hacen que se emitan

TABLA 31.2
Fuentes de *ionización para la espectrometría* de masas moleculares

Tipo básico	Nombre y acrónimo	Método de ionización	Tipo de espectros
Fase gaseosa	Impacto electrónico (EI)	Electrones energéticos	Patrones de fragmentación
	Ionización química (CI)	Iones gaseosos reactivos	Aductos de protones, algunos fragmentos
Desorción	Bombardeo de átomos rápido (FAB)	Haz atómico energético	Fragmentos e iones moleculares
	Ionización/desorción de matriz asistida por láser (MALDI)	Fotones de alta energía	Iones moleculares e iones de carga múltiple
	Ionización con electrospray (ESI)	El campo eléctrico produce un spray cargado, que desolvata	Iones moleculares de carga múltiple

[3] Véase una tabla más extensa de fuentes de ionización en D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5.ª ed., p. 500. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.
[4] Véanse comentarios más extensos de los analizadores de masas en las pp. 514-518 de la referencia 3.

TABLA 31.3

Analizadores de masa más usados en espectrometría de masa

Tipo básico	Principio de análisis
Sector magnético	Deflexión de iones en un campo magnético. Las trayectorias de los iones dependen del valor *m/z*.
Doble enfoque	Enfoque electrostático seguido de deflexión por campo magnético. La trayectoria depende de los valores *m/z*.
Cuadrupolo	Movimiento de iones en campos de radiofrecuencias y corriente continua. Sólo pasan los iones que tienen ciertos valores de *m/z*.
Trampa de iones	Almacenamiento de iones en un espacio definido por electrodos. El campo eléctrico expulsa secuencialmente los iones de valores *m/z* crecientes.
Resonancia de iones-ciclotrón	Atrapamiento de iones en una celda cúbica bajo influencia de un campo magnético y voltaje de atrapamiento. La frecuencia orbital se relaciona inversamente con el valor *m/z*.
Tiempo de vuelo	Los iones con la misma energía cinética entran en el tubo de deriva. La velocidad de deriva y, por tanto, el tiempo de llegada al detector dependen de la masa.

electrones, fotones u otros iones. Por ejemplo, un detector muy usado es el **multiplicador de electrones**, descrito en la Sección 28F.3. En el de resonancia de ciclotrón, los iones en órbita inducen una señal cuya frecuencia es inversamente proporcional a los valores *m/z*. Las frecuencias se decodifican mediante técnicas de transformada de Fourier.

Instrumento de CG/MS completo El esquema de un instrumento de CG/MS completo se muestra en la Figura 31.12. La muestra se inyecta en un cromatógrafo de gases capilar (véase la Sección 31B.1), y el efluente pasa a la entrada de un espectrómetro de masas de quadrupolo. La fuente fragmenta e ioniza entonces las moléculas, se analiza su masa y se detectan con el multiplicador de electrones.

En CG/MS, el espectrómetro de masas barre repetidas veces las masas durante el experimento cromatográfico. Por ejemplo, si éste dura 10 min y se efectúa un barrido cada segundo, se registran 600 espectros de masas. El sistema de datos puede analizar los datos de diversas maneras. En primer lugar, se puede sumar la abundancia de iones

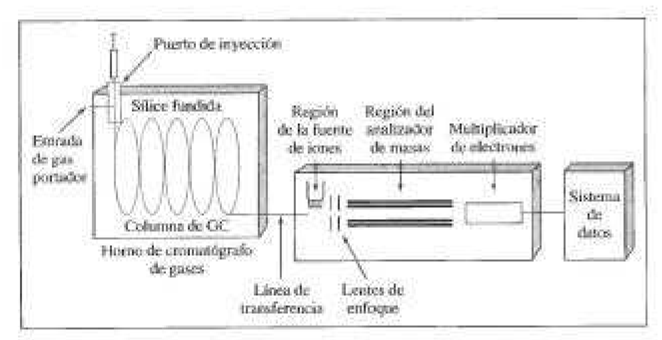


Figura 31.12. Esquema de un instrumento de CG/MS capilar típico. El efluente de la CG pasa a la entrada de un espectrómetro de masas, donde se fragmentan, ionizan, analizan y detectan las moléculas del gas.

en cada espectro y representar la gráfica en función del tiempo para obtener un **cromatograma iónico total**. Esta gráfica es similar a un cromatograma convencional. También es posible seleccionar y ver el espectro de masas a un tiempo particular del cromatograma para identificar la especie cuya elución ocurre a dicho tiempo. Por último, es posible seleccionar un valor de *m/z* y monitorizarlo durante el experimento cromatográfico, técnica conocida como **Monitorización de iones seleccionados**.

Otros tipos de detectores

Otros detectores importantes en CG son el termiónico, el de conductividad electrolítica o de Hall y el de fotoionización. El detector termiónico es similar en su construcción al detector FID. En él, los compuestos que contienen nitrógeno y fósforo producen incrementos de corrientes en una llama, en la que se vaporiza una sal de metal alcalino. El detector termiónico se usa mucho para plaguicidas organofosforados y compuestos farmacéuticos.

En el caso del detector de conductividad eléctrica, los compuestos que contienen halógenos, azufre o nitrógeno se mezclan con un gas de reacción en un pequeño tubo reactor. Los productos se disuelven en un líquido, dando lugar una disolución conductora, y se mide el cambio de conductividad como resultado de la presencia del compuesto activo. En el detector de fotoionización, las moléculas se fotoionizan con radiación ultravioleta. Después, los iones y electrones producidos se recogen con una pareja de electrodos y se mide la corriente resultante. Es frecuente el uso de este detector en el caso de moléculas aromáticas y otras de fácil fotoionización.

A menudo la cromatografía de gases se acopla a técnicas selectivas de espectroscopia y electroquímica. Aunque hasta este punto sólo se ha estudiado el acoplamiento CG/MS, la CG también puede combinarse con otras técnicas, como la espectroscopia infrarroja o la espectroscopia de resonancia magnética nuclear, de modo que el químico cuenta con herramientas poderosas para identificar los componentes de mezclas complejas. A estas técnicas se las denomina en ocasiones **métodos hifenados**[5].

Los métodos hifenados combinan las capacidades de separación de la cromatografía con las de detección cualitativa y cuantitativa de los métodos espectrales.

En los primeros métodos de esta categoría, los eluatos de la columna cromatográfica se recogían como fracciones separadas en una trampa fría, después de lo cual se usaba un detector no selectivo ni destructivo para identificar su presencia. Posteriormente, se investigaba la composición de cada fracción por espectrometría de resonancia magnética nuclear, infrarroja o de masas, o con medidas electroanalíticas. Una importante limitación de esta aproximación era la pequeña cantidad (usualmente, de micromoles) de soluto contenida en las fracciones.

Muchos métodos hifenados modernos monitorizan el efluente de la columna cromatográfica de manera continua, con métodos espectroscópicos. La combinación de las dos técnicas, basadas en principios distintos, permite lograr una enorme selectividad. Hoy en día, los instrumentos de CG controlados por computador incluyen grandes bases de datos para la comparación de espectros e identificación de compuestos.

31B COLUMNAS Y FASES ESTACIONARIAS PARA CROMATOGRAFÍA DE GASES

Los primeros estudios de cromatografía de gas-líquido a comienzos de la década de 1950 se realizaron con columnas empaquetadas, en las que la fase estacionaria era una película fina de un líquido, retenida por adsorción sobre la superficie de un soporte sólido inerte y finamente dividido. A partir de estudios teóricos realizados en ese periodo

[5] Véase revisiones de los métodos combinados en C. L. Wilkins, *Science*, **1983**, *222*, 251; *Anal. Chem.*, **1989**, *59*, 517A.

inicial, resultó evidente que las columnas no empaquetadas con diámetro interno de décimas de milímetro podían brindar separaciones superiores a las proporcionadas por las columnas empaquetadas, en cuanto a la velocidad y eficiencia de columna. En esas **columnas capilares**, la fase estacionaria era una película de líquido de décimas de micra de espesor, que recubría de manera uniforme el interior del tubo capilar. A finales de la misma década, se fabricaron las **columnas tubulares abiertas**, y las características que se predijeron de rendimiento se confirmaron experimentalmente en varios laboratorios, que describieron columnas tubulares abiertas con 300 000 platos o más[6].

A pesar de esas espectaculares características, el uso de las columnas capilares no se generalizó hasta más de dos décadas después de su invención. Las razones de esta demora son varias, e incluyen su pequeña capacidad de muestra, la fragilidad de las columnas, los problemas mecánicos relacionados con la introducción de la muestra y la conexión de la columna con el detector, las dificultades en la reproducibilidad del recubrimiento de la columna, la breve vida de las columnas preparadas deficientemente, la tendencia de la columna a atascarse, y las patentes, que limitaron su desarrollo comercial a un único fabricante. (La patente original expiró en 1977.) A finales de la década de 1970, esos problemas se hicieron manejables, y varias compañías de instrumentos empezaron a ofrecer columnas tubulares abiertas a precios razonables. En consecuencia, desde entonces ha habido un crecimiento importante del uso de las columnas capilares.

31B.1. Columnas capilares o tubulares abiertas

Las columnas capilares o tubulares abiertas son básicamente de dos tipos, **tubulares abiertas de pared recubierta** («wall-coated open tubular», WCOT) o **tubulares abiertas de soporte recubierto** («support-coated open tubular», SCOT)[7]. Las de pared recubierta son simplemente tubos capilares recubiertos con una fina capa de la fase estacionaria. En las columnas tubulares abiertas de soporte recubierto, la superficie interna del capilar posee un revestimiento de una película fina (~30 μm) de un material de soporte, como barro de diatomeas. Este tipo de columna tiene una capacidad para la fase estacionaria varias veces mayor, en comparación con las de pared recubierta, de modo que su capacidad de muestra es mayor. En general, la eficiencia de las columnas de soporte recubierto es menor que las de pared recubierta, si bien significativamente mayor que las de las columnas empaquetadas.

Las primeras columnas de pared recubierta se fabricaron de acero inoxidable, cobre o plástico, y más adelante se usó el vidrio. Es frecuente que el vidrio se trate con ácido clorhídrico gaseoso o acuoso fuerte, o con un fluoruro de hidrógeno y potasio, para obtener una superficie rugosa que se una con mayor fuerza a la fase estacionaria. Las columnas capilares más usadas son las **columnas tubulares abiertas de sílice fundida (FSOT)**. Los capilares de sílice fundida se producen a partir de sílice especialmente purificada, que contiene cantidades mínimas de óxidos metálicos. Estos capilares poseen un pared mucho más delgada que sus equivalentes de vidrio. Los tubos poseen una resistencia adicional gracias a un recubrimiento protector externo de poliamida, que se aplica al producir el tubo capilar. La columna resultante es muy flexible y se puede enrollar en serpentines con diámetros de unos centímetros. En la Figura 31.6 se muestra una columna tubular abierta de síli-

◄ Las **columnas tubulares abiertas de sílice fundida** son las más usadas en CG.

[6] En 1987, la Chrompack International Corporation holandesa estableció el récord mundial de longitud de una columna tubular abierta y de número de platos teóricos, según se atestigua en el *Libro Guinness de los Récords Mundiales*. La columna de sílice fundida de una sola pieza tenía un diámetro interno de 0.32 mm y una longitud de 2100 m. Se trataba de una columna recubierta con una película de 0.1 m de polidimetil siloxano. Una sección de 1300 m de esta columna contenía más de 2 000 000 de platos.

[7] Véase una descripción detallada de las columnas tubulares abiertas en M. L. Lee, F. J. Yang y K. D. Bartle, *Open Tubular Column Gas Chromatography: Theory and Practice*. Nueva York: Wiley, 1984.

TABLA 31.4
Propiedades y características de las columnas de cromatografía de gases

	Tipo de columna			
	FSOT	WCOT	SCOT	Empaquetadas
Longitud (m)	10-100	10-100	10-100	1-6
Diámetro interno (mm)	0.1-0.3	0.25-0.75	0.5	2-4
Eficiencia (platos/m)	2000-4000	1000-4000	600-1200	500-1000
Tamaño de la muestra (ng)	10-75	10-1000	10-1000	$10\text{-}10^6$
Presión relativa	Baja	Baja	Baja	Alta
Velocidad relativa	Rápida	Rápida	Rápida	Lenta
Flexibilidad?	Sí	No	No	No
Naturaleza químicamente inerte	Óptima	⟶	⟶	Mínima

FSOT = columna tubular abierta de sílice fundida.
WCOT = columna tubular abierta de pared recubierta.
SCOT = columna tubular abierta de soporte recubierto (también llamada columna tubular abierta de capa porosa («porous layer open tubular», PLOT).

ce fundida. Son columnas que están disponibles comercialmente y que tienen varias ventajas importantes, como su resistencia física, reactividad mucho menor a los componentes de la muestra, y flexibilidad. En muchas aplicaciones, han sustituido a las antiguas columnas de vidrio de pared recubierta.

Las columnas tubulares abiertas de sílice fundida más utilizadas tienen diámetros internos de 0.32 y 0.25 mm. Se venden columnas de alta resolución, con diámetros internos de 0.20 y 0.15 mm. Su uso es más difícil, y requieren sistemas de inyección y detección más eficientes. Así, debe usarse un divisor de muestras para reducir el tamaño de la muestra inyectada en la columna, y se requiere un sistema de detección más sensible, con un tiempo de respuesta rápido. Recientemente han aparecido en el mercado capilares de 530 μm, denominados **columnas «megabore»**. Estas columnas toleran tamaños de muestra similares a los de las columnas empaquetadas. Sus características de funcionamiento no son tan buenas como las de las columnas de diámetro menor, pero son significativamente mejores que las de las columnas empaquetadas.

En la Tabla 31.4 se comparan las características de las columnas capilares de sílice fundida frente a otros tipos de columnas de pared recubierta y las columnas de soporte recubierto y empaquetadas.

31B.2. Columnas empaquetadas

Actualmente, las columnas empaquetadas se fabrican con tubos de vidrio o de metal y suelen tener 2-3 m de longitud, con diámetro interno de 2-4 mm. Estos tubos están densamente empaquetados con un material de empaquetamiento uniforme y finamente dividido, o un soporte sólido, recubierto con una fina capa (0.05-1 μm) de la fase líquida estacionaria. Los tubos se enrollan habitualmente en serpentines con diámetro aproximado de 15 cm, para permitir un apropiado calentamiento en un horno.

Materiales de los soporte sólidos

El empaquetamiento o soporte sólido de una columna empaquetada sirve para mantener inmóvil la fase estacionaria, de modo que quede expuesta a la fase móvil un área de superficie tan grande como resulte posible. El soporte ideal consiste en partículas esféricas pequeñas y uniformes, con una buena resistencia mecánica y áreas superficiales de al menos 1 m^2/g. Además, el material debe ser inerte a temperaturas altas y mojarse de manera uniforme con la fase líquida. Todavía no se ha encontrado una sustancia que satisfaga a la perfección todos esos criterios.

Los primeros materiales de empaquetamiento, y todavía los más usados en cromatografía de gases, se prepararon a partir de barro de diatomeas naturales, que consisten en los esqueletos de miles de especies de plantas unicelulares que habitaron los lagos y mares prehistóricos (la Figura 31.13 es una ampliación de una microfotografía electrónica tridimensional de una diatomea). Estos materiales de soporte suelen tratarse químicamente con dimetilclorosilano, que proporciona una capa superficial de grupos metilo. El tratamiento reduce la tendencia del material de empaquetamiento a la adsorción de moléculas polares.

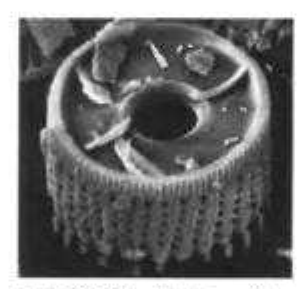


Figura 31.13. Microfotografía de una diatomea. Ampliación de 5000×.

Tamaño de las partículas de soporte

Como se muestra en la Figura 30.16, la eficiencia de una columna de cromatografía de gases aumenta rápidamente al disminuir el diámetro de las partículas del empaquetamiento. Sin embargo, la diferencia de presión necesaria para mantener la velocidad de flujo aceptable del gas portador varía de manera inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de las partículas. Ésta última relación ha impuesto los límites inferiores al tamaño de las partículas empleadas en la cromatografía de gases, ya que no es conveniente usar diferencias de presión mayores de unos 50 psi. Como resultado de ello, las partículas de soporte habituales son de 60-80 mallas (250-170 μm) u 80-100 mallas (170-149 μm).

31B.3. Fases estacionarias líquidas

Las propiedades recomendables de la fase líquida inmovilizada en una columna de cromatografía de gas-líquido abarcan: (1) *baja volatilidad* (en teoría, el punto de ebullición del líquido debe ser por lo menos 100 °C mayor que la temperatura operativa máxima de la columna); (2) *estabilidad térmica*; (3) *naturaleza química inerte*, y (4) *características de disolvente*, como valores de k y α (véase la Sección 30E.4) tales que todos los solutos que deban resolverse caigan dentro de un intervalo apropiado.

Se han propuesto muchos líquidos como fases estacionarias en el desarrollo de la cromatografía de gas-líquido. En la actualidad, menos de una docena son de uso corriente. La selección correcta de la fase estacionaria suele ser decisiva para el éxito de la separación. Existen guías cualitativas para esta elección, si bien en última instancia la fase estacionaria óptima sólo puede determinarse en el laboratorio.

El tiempo de retención de un analito en la columna depende de su constante de distribución, que a su vez se relaciona con la naturaleza química de la fase estacionaria líquida. Para separar varios componentes de una muestra, sus constantes de distribución deben ser suficientemente distintas para que se logre una separación clara. Al mismo tiempo, esas constantes no deben ser muy grandes ni muy pequeñas, ya que si son muy grandes el tiempo de retención es excesivamente prolongado, y si son muy pequeñas, tan breve que la separación resulta incompleta.

Para que el analito tenga tiempo un de residencia razonable en la columna, se precisa que muestre algún grado de compatibilidad (solubilidad) con la fase estacionaria. Aquí, se aplica el principio «igual disuelve a igual», donde «igual» se refiere a la polaridad del analito y el líquido inmovilizado. La polaridad es el efecto del campo eléctrico en las inmediaciones de una molécula y se mide como el momento dipolar de la especie. Las fases estacionarias polares contienen grupos funcionales del tipo —CN, —CO y —OH. Las fases estacionarias del tipo de hidrocarburos y de dialquilsiloxano son apolares, mientras que las fases de poliéster son muy polares. Entre los analitos polares se incluyen los alcoholes, ácidos y aminas; los éteres, cetonas y aldehídos son solutos de polaridad media, mientras que los hidrocarburos saturados son apolares. En general, la polaridad de la fase estacionaria debe guardar correspondencia con la de los componentes de la muestra. Cuando dicha correspondencia es adecuada, el orden de elución se determina según el punto de ebullición de los eluyentes.

◄ La polaridad de grupos funcionales orgánicos comunes aumenta en el siguiente orden: hidrocarburos alifáticos < olefinas < hidrocarburos aromáticos < haluros < sulfuros < éteres < compuestos nitro < ésteres, aldehídos y cetonas < alcoholes y aminas < sulfonas < sulfóxidos < amidas < ácidos carboxílicos < agua.

TABLA 31.5

Algunas fases estacionarias líquidas muy usadas en la cromatografía de gas-líquido

Fase estacionaria	Nombre comercial común	Temperatura máxima (°C)	Aplicaciones usuales
Polidimetil siloxano	OV-1, SE-30	350	Fase no polar de propósito general, hidrocarburos, aromáticos polinucleares, esteroides y bifenilos policlorados
5% de Fenil-polidimetilsiloxano	OV-3, SE-52	350	Ésteres de metilo de ácidos grasos, alcaloides, fármacos y compuestos halogenados
50% de Fenil-polidimetilsiloxano	OV-17	250	Fármacos, esteroides, plaguicidas y glicoles
50% de Trifluoropropil-polidimetil siloxano	OV-210	200	Aromáticos clorados, nitroaromáticos, bencenos con sustitución de alquilo
Polietilenglicol	Carbowax 20M	250	Ácidos libres, alcoholes, éteres, aceites esenciales y glicoles
Cianopropil-polidimetilsiloxano al 50%	OV-275	240	Ácidos grasos poliinsaturados, ácidos rosin, ácidos libres y alcoholes

Algunas fases estacionarias muy usadas

En la Tabla 31.5 se enumeran las fases estacionarias más usadas en la cromatografía de gases de columna tubular abierta o empaquetada, en orden creciente de polaridad. Es probable que estos seis líquidos brinden separaciones satisfactorias de 90% o más de las muestras con las que se topa el científico.

Cinco de los líquidos mencionados en la citada tabla son polidimetilsiloxanos, que poseen la estructura general

$$R-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-O-\left[\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-O\right]_n-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-R$$

En el primero de ellos, el polidimetilsiloxano, todos los grupos $-R$ son $-CH_3$, lo cual hace que sea un líquido relativamente no polar. En los otros polisiloxanos mostrados en la tabla, una fracción de los grupos metilo se sustituye con grupos funcionales del tipo del fenil ($-C_6H_5$), cianopropil ($-C_3H_6CN$) y trifluoropropil ($-C_3H_6CF_3$). El porcentaje en cada una de las descripciones indica la cantidad de sustitución del grupo mencionado con grupos metilo en la estructura central del polisiloxano. Así, por ejemplo, en el 5% fenil polidimetilsiloxano, el 5% de los átomos de silicio del polímero se enlaza con un anillo de fenilo. Estas sustituciones aumentan la polaridad de los líquidos en diversos grados.

El quinto líquido en la primera columna de la Tabla 31.5 es un polietilenglicol con la estructura

$$HO-CH_2-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$$

Este líquido es de uso generalizado en la separación de especies polares.

Fases estacionarias enlazadas y entrecruzadas

Algunas columnas comerciales se describen como de fase estacionaria enlazada, entrecruzada o de ambos tipos. El propósito de los enlaces o del entrecruzamiento es proporcionar mayor durabilidad a la fase estacionaria y que se pueda limpiar aclarando con un disolvente cuando la película se contamine. Con el uso, las columnas no tratadas pierden lentamente su fase estacionaria a causa del «sangrado», en el que

una pequeña cantidad del líquido inmovilizado es arrastrada de la columna durante el proceso de elución. Este fenómeno se acentúa cuando la columna debe lavarse con algún disolvente para eliminar contaminantes. Los enlaces químicos y el entrecruzamiento inhiben el sangrado.

Los enlaces consisten en fijar una capa molecular de la fase estacionaria a la superficie de sílice de la columna mediante una reacción química. En el caso de columnas comerciales, la naturaleza de la reacción habitualmente está patentada.

El entrecruzamiento se realiza *in situ* después de recubrir la columna con uno de los polímeros mencionados en la Tabla 31.5. La forma de lograrlo es incorporar un peróxido al líquido original. Cuando la película se calienta, se inicia una reacción entre los grupos metilo de las cadenas del polímero, por un mecanismo de radicales libres. Entonces, las moléculas del polímero se entrecruzan mediante enlaces entre átomos de carbono. Las películas resultantes son menos extraíbles y tienen una estabilidad térmica considerablemente mayor que las películas no tratadas. Este proceso también se puede iniciar exponiendo las columnas recubiertas a radiaciones gamma.

Grosor de la película

Las columnas comerciales están disponibles con fases estacionarias cuyo grosor varía en el intervalo 0.1-5 μm. El grosor de la película afecta principalmente a la retención y capacidad de la columna, como se analiza en la Sección 30E.6. Con analitos muy volátiles, se usan películas gruesas, ya que las películas tienden a retener los solutos durante más tiempo, lo que permite contar con un periodo más prolongado para la separación. Las películas finas son útiles en la separación de especies de baja volatilidad dentro de un periodo razonable. En muchas aplicaciones con columnas de 0.25 o 0.32 mm, se recomienda un grosor de película de 0.25 μm. Hoy, se comercializan columnas con películas de 8 μm.

31C APLICACIONES DE LA CROMATOGRAFÍA DE GAS-LÍQUIDO

La cromatografía de gas-líquido es aplicable a especies que posean una apreciable volatilidad y estabilidad térmica a temperaturas de hasta unos 100 grados Celsius. La cantidad de compuestos de interés que poseen esas cualidades es enorme. Por consiguiente, la cromatografía de gases ha sido ampliamente utilizada en la separación y determinación de los componentes en diversos tipos de muestras. En la Figura 31.14 se muestran los cromatogramas de algunas de esas aplicaciones.

31C.1. Análisis cualitativo

Los cromatogramas de gases se usan mucho para establecer la pureza de compuestos orgánicos. Los contaminantes, si los hay, se hacen evidentes por la aparición de picos adicionales; las áreas bajo esos picos son estimaciones aproximadas de la magnitud de la contaminación. La técnica también reviste utilidad para evaluar la efectividad de los procedimientos de purificación.

En teoría, los tiempos de retención de CG deben ser útiles para identificar componentes en mezclas. Sin embargo, en la práctica, la aplicabilidad de esos datos está limitada por el número de variables que deben controlarse para obtener resultados reproducibles. No obstante, la cromatografía de gases es un excelente medio para confirmar la presencia o ausencia de un posible compuesto en una mezcla, si se dispone de una muestra estándar auténtica de dicha sustancia. Al agregar el compuesto conocido no deben aparecer nuevos picos en el cromatograma de la mezcla y ha

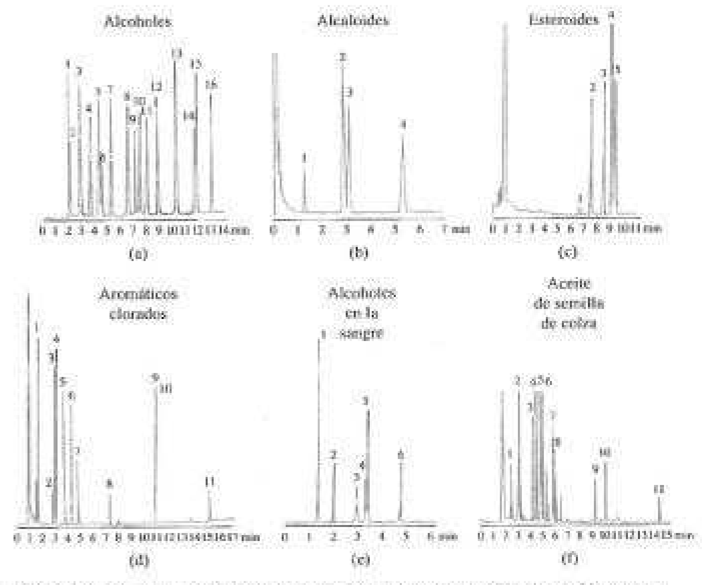


Figura 31.14. Cromatogramas típicos de columnas tubulares abiertas recubiertas con: (a) polidimetilsiloxano; (b) 5% (fenilmetildimetil)siloxano; (c) 50% (fenilmetildimetil) siloxano; (d) 50% poli(trifluoropropil-dimetil)siloxano; (e) polietilenglicol, y (f) 50% poli (cianopropil-dimetil)siloxano. (Por cortesía de J & W Scientific.)

de observarse la intensificación de un pico ya existente. La prueba es particularmente convincente si resulta posible reproducir dicho efecto en columnas distintas y con temperaturas diferentes. Por otra parte, un cromatograma proporciona un solo dato acerca de cada especie de una mezcla (tiempo de retención), de modo que es limitada la aplicación de la técnica al análisis cuantitativo de muestras complejas de composición desconocida. Esta limitación se ha superado en gran parte al vincular directamente las columnas cromatográficas con espectrómetros ultravioleta, infrarrojo y de masas. Los instrumentos hifenados resultantes son muy poderosos para identificar los componentes de mezclas complejas (véase la Sección 31A.4). Un ejemplo del uso de la espectrometría de masas acoplada a la cromatografía de gases en la identificación de componentes de la sangre se detalla en el Recuadro 31.1.

RECUADRO 31.1

Uso de la CG/MS para identificar un metabolito de un medicamento en sangre[8]

Se sospecha que un paciente en coma tomó una sobredosis de un medicamento prescrito, la glutetimida, ya que cerca de él se encontró un frasco vacío del fármaco. Se obtiene un cromatograma de gases de una muestra de plasma sanguíneo y se identifican dos picos, como se muestra en la Figura 31R.1. El tiempo de retención del pico 1 corresponde al de la glutetimida, mientras que se desconoce el compuesto causante del pico 2. Se considera la posibilidad

[8] Tomado de J. T. Watson, *Introduction to Mass Spectrometry*, 3.ª ed., pp. 22-25. Nueva York: Lippincott-Raven, 1997.

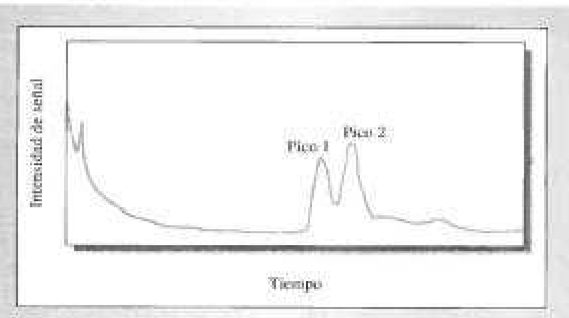
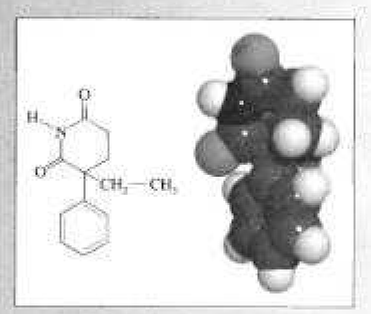
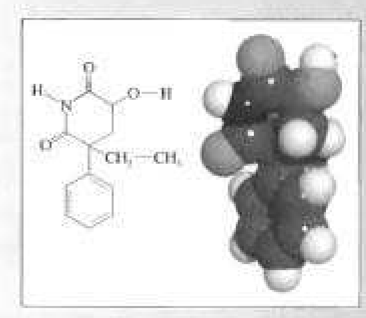


Figura 31R.1. Cromatograma de gases de una muestra de plasma sanguíneo de un paciente con sobredosis de fármacos. El pico 1 apareció al tiempo de retención de la glutetimida, mientras que el compuesto que causó el pico 2 se mantuvo como incógnita hasta que se realizó el análisis por CG/MS.



Estructura y modelo molecular de la glutetimida.



Estructura y modelo molecular del metabolito 4-hidroxi de la glutetimida.

de que el paciente haya tomado otro medicamento. Sin embargo, el tiempo de retención del pico 2 en las condiciones usadas no corresponde a ningún otro medicamento disponible para el paciente o a cualquier droga conocida. Así pues, se recurre a la CG/MS para establecer la identidad del pico 2 y confirmar la del pico 1 antes de tratar al paciente.

La muestra de plasma es sometida al análisis por CG/MS y el espectro de masas representado en la Figura 31R.2a confirma que el pico 1 se debe a la glutetimida. El pico del espectro de masas con proporción masa/carga 217 es la proporción correcta para el ion molecular glutetimida, además de que el espectro de masas es idéntico al de una muestra conocida de esta sustancia. No obstante, el espectro de masas del pico 2 muestra un pico de ion molecular con proporción de masa/carga 233, como se ilustra en la Figura 31R.2b. Difiere del ion molecular de la glutetimida en 16 unidades de masa. Otros picos del espectro de masas en el pico 2 de la CG difieren de los correspondientes a la glutetimida en 16 unidades de masa, lo que refleja la incorporación del oxígeno en la molécula



PARA EL QUÍMICO VIAJERO:
UN CROMATÓGRAFO DE GASES/MASAS PORTÁTIL

(continúa)

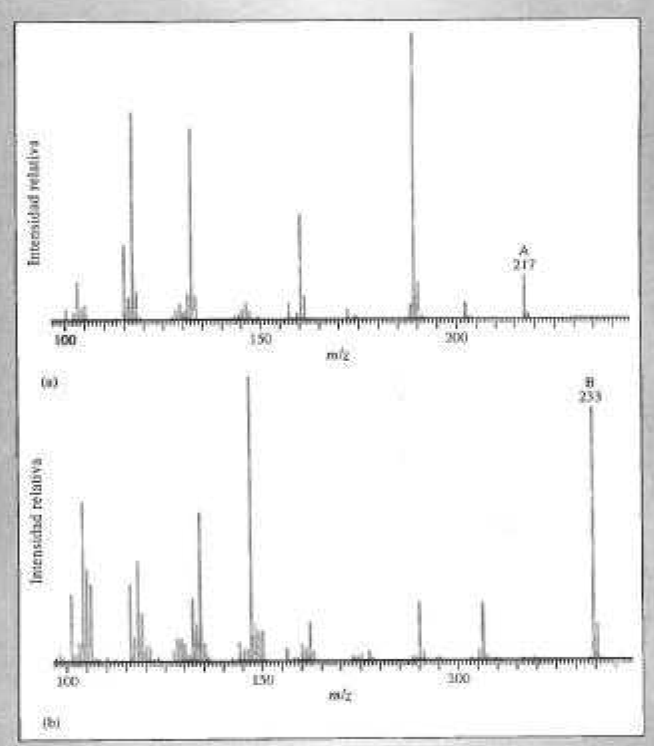


Figura 31R.2. (a) Espectro de masas obtenido para el pico 1 del cromatograma de gases de la Figura 31R.1. Este espectro es idéntico al de la glutetimida. (b) Espectro de masas obtenido para el pico 2 del cromatograma de gases de la Figura 31R.1. La fragmentación de los dos compuestos produce iones que se separan en el espectrómetro de masas. Cada pico del espectro aparece con una razón *masa/carga* (m/z) correspondiente a la masa del fragmento para iones monovalentes. El pico A, con $m/z = 217$ en el espectro superior (a), corresponde a la masa molar de la glutetimida, y el espectro de masa es idéntico al de una muestra pura del compuesto. *Así pues*, dicho espectro identifica de manera concluyente a la sustancia presunta como glutetimida. El pico B en el espectro inferior (b) aparece con $m/z = 233$, exactamente con 16 unidades de masa más que la glutetimida. Estos datos hacen suponer la presencia de un átomo de oxígeno adicional en la molécula, lo cual corresponde al metabolito 4-hidroxi que se ilustra adjunto. (Tomado de J. T. Watson, *Introduction to Mass Spectrometry*, 3.ª ed., p. 24. Filadelfia: Lippincott-Raven, 1997.)

de la glutetimida. Ello hace pensar que el pico 2 se debe al metabolito 4-hidroxi de la glutetimida.

Se preparó entonces un derivado anhídrido acético del material del pico 2 y resultó ser idéntico al derivado de acetato 4-hidroxi-2-etil-2-fenilglutarimida, el metabolito antes mencionado. Se sabe que este metabolito tiene efectos tóxicos en animales. A continuación, se emprendió la hemodiálisis, con la que se extrajo el metabolito polar más rápidamente que la sustancia original, de menor polaridad. Poco después, el paciente recuperó la conciencia.

Aunque un cromatograma puede que no permita la identificación concluyente de las especies de una muestra, es frecuente que aporte datos ciertos de la *ausencia* de una especie. Así pues, que no se produzca un pico al mismo tiempo de retención que un patrón obtenido en condiciones idénticas es un dato concluyente de que el compuesto en cuestión está ausente (o está presente en concentraciones menores que el límite de detección del procedimiento).

31C.2. Análisis cuantitativos

La cromatografía de gases debe en parte su enorme crecimiento a su rapidez, sencillez, costo relativamente bajo y amplia aplicabilidad a las separaciones. Sin embargo, indudablemente no habría alcanzado uso tan generalizado si no brindara información cuantitativa acerca de las especies separadas.

La CG cuantitativa se basa en la comparación de la altura o el área del pico de un analito frente al de uno o más patrones. Si las condiciones se controlan de manera apropiada, ambos parámetros varían linealmente con la concentración. El área del pico es independiente de los efectos de ensanchamiento antes mencionados. Por tanto, desde este punto de vista el área es un parámetro analítico más satisfactorio que la altura del pico. Sin embargo, la altura de pico se mide más fácilmente, en el caso de picos estrechos, y su determinación es más precisa. Muchos instrumentos cromatográficos modernos están equipados con computadores que brindan medidas de áreas de pico relativas. Si no se cuenta con tales equipos, se requiere que la estimación sea manual. Un método sencillo, que funciona satisfactoriamente con picos simétricos de altura razonable, consiste en multiplicar la altura del pico por la anchura a la mitad de la altura del pico.

Calibrado con patrones

El método más directo de análisis cuantitativo por cromatografía de gases consiste en la preparación de una serie de disoluciones patrón de composición que se aproxima a la de la disolución desconocida (método de patrón externo). Después, se obtienen los cromatogramas de los patrones y se representan gráficamente las alturas o áreas de pico en función de la concentración, para obtener una curva de calibrado. La gráfica de los datos debe generar una recta que pase por el origen; los análisis cuantitativos se basan en dicha gráfica. Para lograr un exactitud máxima se requiere realizar el calibrado con frecuencia.

Método de patrón interno

La máxima precisión en CG cuantitativa se logra mediante el empleo de patrones internos, ya que se minimizan las incertidumbres que se introducen con la inyección de la muestra, velocidad de flujo y variaciones en las condiciones de las columnas. En este procedimiento, se introduce una cantidad medida cuidadosamente de un patrón interno en cada patrón y muestra (Sección 8C.3), y se usa como parámetro analítico la proporción del área del pico del analito (o su altura) sobre el área del pico del patrón interno (o su altura) (véase el Ejemplo 31.1). Para que este método tenga éxito, es necesario que el pico del patrón interno esté bien separado de los picos de los demás componentes de la muestra. Sin embargo, debe ser cercano al pico del analito. Por supuesto, el patrón interno no debe formar parte de la muestra que se analiza. Si se cuenta con un patrón interno adecuado, se logra precisión de 0.5-1%, según informes.

EJEMPLO 31.1



Los picos de la cromatografía de gases están influenciados por diversos factores instrumentales. Es frecuente que sea posible compensar las variaciones en estos factores al usar el método de patrón interno. En este método, se agrega la misma cantidad del patrón interno a mezclas que contienen cantidades conocidas del analito y a las muestras con concentración desconocida del analito. Luego, se calcula la proporción de la altura (o área) del pico del analito frente a la del patrón interno.

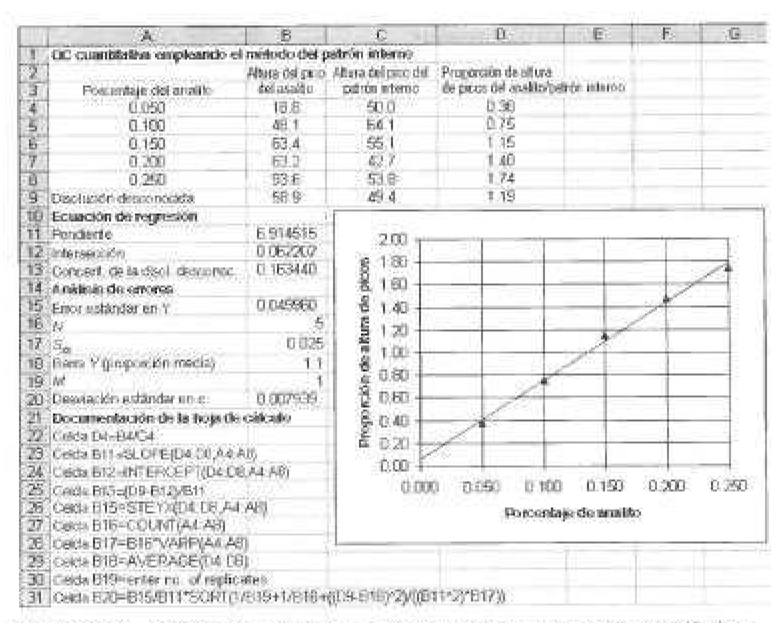
(continúa)

Los datos mostrados en la tabla siguiente se obtuvieron durante la determinación de un hidrocarburo C_7 con la adición de un compuesto relacionado estrechamente, como patrón interno, a cada patrón y a la disolución desconocida:

Porcentaje de analito	Altura del pico del analito	Altura del pico del patrón interno
0.05	18.8	50.0
0.10	48.1	64.1
0.15	63.4	55.1
0.20	63.2	42.7
0.25	93.6	53.8
Desconocida	58.9	49.4

Elabore una hoja de cálculo para determinar la proporción de la altura del pico del analito frente a la del patrón interno y represente gráficamente el resultado frente a la concentración del analito. Determine la concentración de la disolución desconocida y su desviación estándar.

La hoja de cálculo se muestra en la Figura 31.15. Los datos se registran en las columnas A-C, como se muestra. En las celdas D4-D9, se calcula la proporción de altura de picos mediante la fórmula que se indica en la documentación, en la celda A22. También se muestra una gráfica de la curva de calibrado. Las estadísticas de regresión lineal se calculan en las celdas B11-B20 con el método descrito en la Sección 8C.2. Las estadísticas se determinan mediante las fórmulas indicadas en las celdas de documentación A23-A31. El porcentaje del analito en la disolución desconocida resulta ser de 0.163 ± 0.008.



	A	B	C	D
1	GC cuantitativa empleando el método del patrón interno			
2		Altura del pico	Altura del pico del	Proporción de altura
3	Porcentaje del analito	del analito	patrón interno	de picos del analito/patrón interno
4	0.050	18.8	50.0	0.38
5	0.100	48.1	64.1	0.75
6	0.150	63.4	55.1	1.15
7	0.200	63.2	42.7	1.48
8	0.250	93.6	53.8	1.74
9	Disolución desconocida	58.9	49.4	1.19
10	Ecuación de regresión			
11	Pendiente	6.914515		
12	Intersección	0.062207		
13	Concent. de la disol. desconoc.	0.163440		
14	Análisis de errores			
15	Error estándar en Y	0.045960		
16	N	5		
17	S_{xx}	0.025		
18	Barra Y (proporción media)	1.1		
19	M	1		
20	Desviación estándar en c	0.007939		
21	Documentación de la hoja de cálculo			
22	Celda D4=B4/C4			
23	Celda B11=SLOPE(D4:D8,A4:A8)			
24	Celda B12=INTERCEPT(D4:D8,A4:A8)			
25	Celda B13=(D9-B12)/B11			
26	Celda B15=STEYX(D4:D8,A4:A8)			
27	Celda B16=COUNT(A4:A8)			
28	Celda B17=B16*VARP(A4:A8)			
29	Celda B18=AVERAGE(D4:D8)			
30	Celda B19=enter no. of replicates			
31	Celda B20=B15/B11*SQRT(1/B19+1/B16+((D9-B18)^2)/((B11^2)*B17))			

Figura 31.15. Hoja de cálculo para ilustrar el método de patrón interno en la determinación de un hidrocarburo C_7 por cromatografía de gases.



Resumen de hoja de cálculo El Capítulo 14 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* contiene una sección sobre cromatografía cuantitativa. En ella, se estudian los métodos de patrón externo y patrón interno en relación con la cromatografía de gases y la cromatografía líquida de alta resolución. Se comparan el área y altura de pico, además de desarrollar ecuaciones de regresión. El Ejemplo 31.1 se considera con detalles.

RECUADRO 31.2

Cromatografía de gases de alta velocidad[9]

La cromatografía de gases se ha enfocado frecuentemente en lograr resoluciones cada vez más altas, para separar mezclas cada vez más complejas. En muchas separaciones, las condiciones se varían de modo que permita separar el par de componentes de más difícil separación, el denominado **par crítico**. Muchos de los componentes que interesan, en esas condiciones, se separan de forma muy excesiva. La idea básica de la CG de alta velocidad es que en muchas separaciones de interés pueden lograrse velocidades más altas, si bien a expensas de un cierto grado de selectividad y resolución.

Para ver cómo se ajustan las condiciones para las separaciones de alta velocidad, es posible escribir la Ecuación 30.17 como sigue:

$$\frac{L}{t_R} = u \times \frac{1}{1 + k_n} \qquad (31.1)$$

donde k_n es el factor de retención del último componente de interés en el cromatograma. Si se reordena la Ecuación 31.1 y se despeja el tiempo de retención de ese último componente, se obtiene:

$$t_R = \frac{L}{u} \times (1 + k_n) \qquad (31.2)$$

La Ecuación 31.2 indica que es posible lograr separaciones más rápidas con columnas más cortas, velocidades del gas portador mayores que la usuales y factores de retención bajos. El precio a pagar es la disminución del poder de resolución, debido al aumento del ensanchamiento de banda y la reducción de la capacidad de pico (es decir, el número máximo de picos posibles en el cromatograma).

Sacks y colaboradores, de la University of Michigan[10], han trabajado en el diseño de la instrumentación y condiciones de la cromatografía para optimizar la velocidad de separación con un costo más bajo de resolución y capacidad de picos. Este grupo ha diseñado sistemas para lograr columnas ajustables y programación de temperatura a alta velocidad. Una columna ajustable es una combinación en serie de una columna polar y otra no polar. En la Figura 31R.3, se muestra la separación de 12 compuestos antes de comenzar una rampa de temperatura programada y la de 19 compuestos después de iniciado el programa de temperatura. El tiempo total necesario fue de 140 s. El grupo también ha trabajado en la CG de alta velocidad con detección por espectrometría de masas, incluyendo la detección por tiempo de vuelo[11].

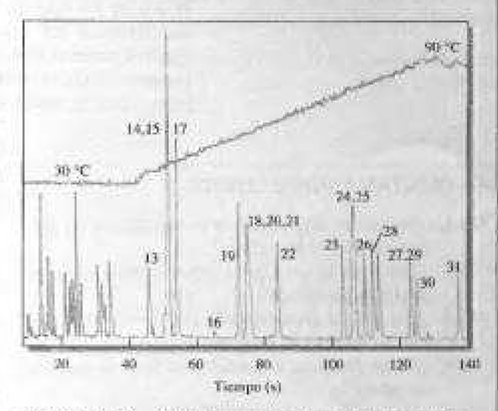


Figura 31R.3. Cromatograma de alta velocidad obtenido con una operación isotérmica (30 °C) durante 37 s, seguida de una rampa de temperatura de 35 °C/min hasta 90 °C. (Reproducido con autorización de H. Smith y R. D. Sacks, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 4960. Copyright 1998 American Chemical Society.)

[9] Véase una revisión en R. Sacks, H. Smith y M. Nowak, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 29A.
[10] H. Smith y R. D. Sacks, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 1960.
[11] C. Leonard y R. Sacks, *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 5177.

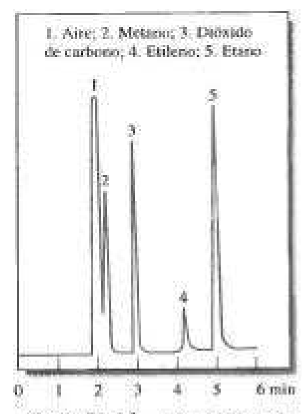


Figura 31.16. Cromatograma de gas-sólido característico en una columna PLOT.

31D CROMATOGRAFÍA DE GAS-SÓLIDO

La cromatografía de gas-sólido se basa en la adsorción de sustancias gaseosas en superficies sólidas. Los coeficientes de distribución generalmente son mucho mayores que en la cromatografía de gas-líquido. Por consiguiente, la cromatografía de gas-sólido es útil en la separación de especies que no se retienen con columnas de gas-líquido, como los componentes del aire, sulfuro de hidrógeno, bisulfuro de carbono, óxidos de nitrógeno, monóxido y dióxido de carbono, y gases raros.

La cromatografía de gas-sólido se realiza con columnas tubulares abiertas y empaquetadas. En las segundas, se fija una capa fina del adsorbente a la pared interna del capilar. En ocasiones, se las denomina **columnas tubulares abiertas de capa porosa** (PLOT). En la Figura 31.16 se muestra una aplicación típica de este tipo de columnas.

WWWWWWWWW
WWWWWWWWW
WWWWWWWWW

TAREA EN LA RED

Navegue a **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, elija Web Works. Localice la sección del Capítulo 31, donde encontrará varios vínculos a fabricantes de instrumentos de cromatografía de gases. Haga clic en uno de los vínculos e investigue las características de un instrumento de CG de alta calidad y otro convencional. Compare y contraste sus características. Preste especial atención, en su comparación, al tamaño del horno, incertidumbre en la temperatura del propio horno, capacidad de la unidad para la programación de temperatura, tipos de detectores disponibles, y tipos de sistemas de análisis de datos.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

*31.1. ¿En qué se diferencian la cromatografía de gas-líquido y la de gas-sólido?

31.2. ¿Qué tipos de mezclas se separan con la cromatografía de gas-sólido?

*31.3. ¿Por qué la cromatografía de gas-sólido se usa mucho menos que la de gas-líquido?

31.4. ¿Cómo funciona el medidor de flujo de pompas de jabón?

*31.5. ¿Qué es un cromatograma?

31.6. ¿Qué es la programación de temperatura en cromatografía de gases?

*31.7. Describa las diferencias físicas entre las columnas tubulares abiertas y las empaquetadas. ¿Cuáles son las ventajas y desventajas de unas y otras?

31.8. ¿Qué variables deben controlarse para obtener datos cuantitativos satisfactorios en los cromatogramas?

*31.9. ¿Cuál es el material de empaquetamiento usado en muchas columnas empaquetadas de cromatografía de gases?

31.10. Describa el principio en el cual se basa cada uno de los detectores siguientes de cromatografía de gases: (a) de conductividad térmica, (b) de ionización de llama, (c) de captura electrónica, (d) termiónico y (e) de fotoionización.

*31.11. ¿Cuáles son las principales ventajas y limitaciones de cada uno de los detectores enumerados en el Problema 31.10?

31.12. ¿Cuáles son los métodos de cromatografía de gases *hifenados*? Describa brevemente tres de ellos.

*31.13. ¿Qué son las columnas tubulares abiertas de «megabore»? ¿Por qué se usan?

31.14. Indique en qué difieren las columnas tubulares abiertas siguientes:

(a) de capa porosa
(b) de pared recubierta
(c) de soporte recubierto

31.15. ¿Qué propiedades debe poseer el líquido de la fase estacionaria para la cromatografía de gases?

31.16. ¿Cuáles son las ventajas de las columnas capilares de sílice fundida en comparación con las columnas de vidrio o metal?

***31.17.** ¿Cuál es el efecto de el grosor de la película de la fase estacionaria en los cromatogramas de gases?

31.18. ¿Por qué es frecuente el uso de fases estacionarias enlazadas y entrecruzadas en cromatografía de gases? ¿Qué significan esos términos?

***31.19.** Enumere variables que produzcan ensanchamiento y separación de bandas, respectivamente, en la cromatografía de gas-líquido.

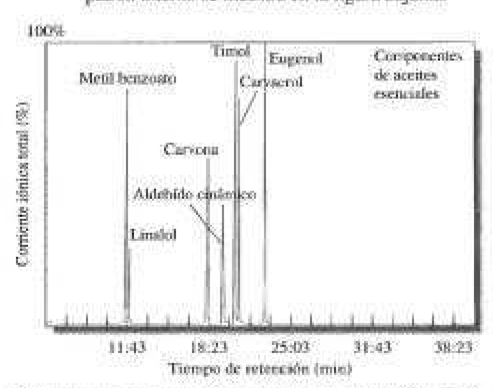
31.20. Un método de determinación cuantitativa de la concentración de los componentes de una muestra analizada mediante cromatografía de gases es la normalización de área. En éste, es necesaria la elución completa de todos los componentes. Luego, se mide el área de cada pico y se corrige respecto de diferencias en la respuesta del detector a los diversos eluyentes. Esta corrección implica dividir el área entre un factor de corrección determinado empíricamente. La concentración del analito se calcula a partir de la proporción de su área corregida sobre el área corregida total, de todos los picos. En el caso de un cromatograma con tres picos, las áreas relativas son 16.4, 45.2 y 30.2, para aumentar el tiempo de retención. Calcule el porcentaje de cada compuesto si las respuestas relativas del detector son 0.60, 0.78 y 0.88, en el mismo orden.

***31.21.** Las áreas de picos y respuestas relativas del detector se usan para determinar la concentración de las cinco especies de una muestra. Se recurre al método de normalización de área descrito en el Problema 31.20. Las áreas relativas de los cinco picos de cromatografía de gases aparecen en la tabla siguiente. También se muestran las respuestas relativas del detector. Calcule el porcentaje de cada componente en la mezcla.

Compuesto	Área relativa de pico	Respuestas relativas del detector
A	32.5	0.70
B	20.7	0.72
C	60.1	0.75
D	30.2	0.73
E	18.3	0.78

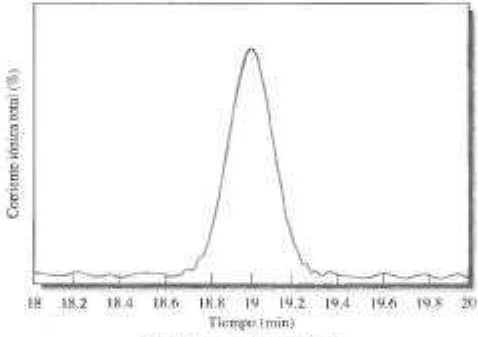
31.22. En relación con los datos del Ejemplo 31.1, compare el método de patrones externos frente al de patrones internos. Represente gráficamente la altura del pico del analito frente al porcentaje de analito y determine la disolución desconocida sin usar los resultados del patrón interno. ¿Son los suyos más precisos que los resultados del patrón interno? En caso afirmativo, indique algunas posibles razones.

31.23. Problema desafío. El aldehído cinámico es el compuesto del que depende el sabor de la canela. También es un antimicrobiano potente, que forma parte de ciertos aceites esenciales (véase M. Friedman, N. Kozukue y L. A. Harden, *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, *48*, 5702). La respuesta de la CG con una muestra artificial que contiene seis componentes de aceites esenciales y metilbenzoato como patrón interno se muestra en la figura adjunta.



Cromatograma de gases. (Reproducido con autorización de M. Friedman, N. Kozukue y L. A. Harden, *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, *48*, 5702. Copyright 2000 American Chemical Society.)

(a) La figura siguiente es una ampliación idealizada de la región cerca del pico del aldehído cinámico.



Cromatograma ampliado

Determine el tiempo de retención del aldehído cinámico.

(b) En la figura del párrafo (a) precedente, determine el número de platos teóricos de la columna.

(c) La columna de sílice fundida tiene 0.25 mm × 30 cm con una película de 0.25 μm. Deter-

mine la altura equivalente a un plato teórico a partir de los datos de los párrafos (a) y (b).

(d) Se obtienen datos cuantitativos empleando el metilbenzoato como patrón interno. Se logran los resultados siguientes para las curvas de calibrado del aldehído cinámico, eugenol y timol. Los valores anotados bajo cada componente corresponden al área de pico del componente, dividida entre el área de pico del patrón interno.

Concentración (mg de muestra/200 μL)	Aldehído cinámico	Eugenol	Timol
0.50		0.4	
0.65			1.8
0.75	1.0	0.8	
1.10		1.2	
1.25	2.0		
1.30			3.0
1.50		1.5	
1.90	3.1	2.0	4.6
2.50	4.0		5.8

Determine las ecuaciones de la curva de calibrado de cada componente. Incluya los valores R^2.

(e) A partir de los datos del párrafo (d), determine qué componentes tienen la sensibilidad de curva de calibrado máxima. ¿Cuál tiene la mínima?

(f) Una muestra que contiene los tres aceites esenciales del párrafo (d) genera las áreas de pico relativas al área de patrón interno que siguen: aldehído cinámico, 2.6; eugenol, 0.9, y timol, 3.8. Determine las concentraciones de cada uno de los aceites en la muestra y la desviación estándar de su concentración.

(g) Se realiza un estudio de la descomposición del aldehído cinámico en aceite de canela. El aceite se calienta durante tiempo variable a temperaturas distintas. Se obtienen los datos siguientes:

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Aldehído cinámico (%)
25, inicial		90.9
40	20	87.7
	40	88.2
	60	87.9
60	20	72.2
	40	63.1
	60	69.1
100	20	66.1
	40	57.6
	60	63.1
140	20	64.4
	40	53.7
	60	57.1
180	20	62.3
	40	63.1
	60	52.2
200	20	63.1
	40	64.5
	60	63.3
210	20	74.9
	40	73.4
	60	77.4

Use el ANOVA para determinar si la temperatura influye en la descomposición del aldehído cinámico o no. De la misma manera, determine el efecto del tiempo de calentamiento.

(h) Con los datos del párrafo (g), suponga que la descomposición se inicia a 60 °C. Compruebe la hipótesis de que no existen efectos de la temperatura o del tiempo.

CAPÍTULO 32

Cromatografía líquida de alta resolución

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se ha convertido en una herramienta analítica indispensable. En los laboratorios criminalísticos de programas de televisión de policías y medicina forense, como *CSI*, *CSI Miami*, *Crossing Jordan* y *Law and Order*, es frecuente el uso de la HPLC en el procesamiento de las pruebas. En la fotografía, se ve a la actriz Marg Helgenberger (que hace el papel de Catherine Willows) en *CSI*, mientras prepara muestras en el laboratorio para su análisis por HPLC.

En este capítulo se considera la teoría y práctica de la HPLC, incluidas las formas de cromatografía de reparto, adsorción, intercambio iónico, exclusión molecular, de afinidad y quiral. La cromatografía líquida tiene aplicaciones no sólo en la medicina forense, sino también en bioquímica, ciencias ambientales, ciencias de la alimentación, química farmacéutica y toxicología.



La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es el tipo de cromatografía de elución más versátil y ampliamente utilizado. Los químicos la emplean para separar y determinar especies en diversos materiales orgánicos, inorgánicos y biológicos. En cromatografía líquida, la fase móvil es un disolvente líquido que contiene la muestra como mezcla de solutos. Los tipos de cromatografía líquida de alta resolución suelen clasificarse según el mecanismo de separación o el tipo de fase estacionaria. Éstos comprenden: (1) ***cromatografía de reparto*** *o* ***de líquido-líquido;*** *(2)* ***cromatografía de adsorción o de líquido-sólido;*** *(3)* ***cromatografía de intercambio de iones*** *o* ***iónica;*** *(4)* ***cromatografía de exclusión molecular;*** *(5)* ***cromatografía de afinidad,*** *y (6)* ***cromatografía quiral.***

La cromatografía líquida se realizaba inicialmente en columnas de vidrio con diámetros internos de unos 10-50 mm. Las columnas se empaquetaban con partículas sólidas en una longitud de 50-500 cm, recubiertas con un líquido adsorbido que formaba la fase estacionaria. Para lograr velocidades de flujo razonables con este tipo de fase estacionaria, el tamaño de las partículas del sólido tenía que ser mayor de 150-200 μm, e incluso entonces, en el mejor de los casos, la velocidad de flujo era de unas décimas de mililitro por minuto. Los intentos de acelerar este procedimiento clásico aplicando de vacío o presión no resultaron efectivos, ya que el aumento de la velocidad de flujo generaba un incremento de la altura de plato y la consecuente disminución de la eficiencia de la columna.

En los comienzos del desarrollo de la teoría de la cromatografía líquida, se hizo evidente que se lograrían grandes disminuciones de la altura de plato si se reducía el tamaño de las partículas del empaquetamiento. Este efecto se muestra en los datos de la Figura 32.1. Observe que el mínimo ilustrado en la Figura 30.13a no se alcanza en ninguna de estas gráficas. La razón de esta diferencia es que la difusión en líquidos es mucho más lenta que en gases, de modo que su efecto en la altura del plato sólo se observa a velocidades de flujo muy bajas.

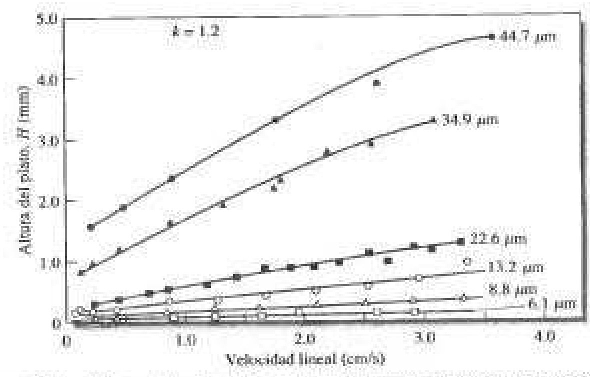


Figura 32.1. Efecto del tamaño de las partículas del empaquetamiento y de la velocidad de flujo en la altura de plato en cromatografía líquida. (Tomado de R. E. Majors, *J. Chromatogr. Sci.*, **1973**, *11*, 92. Reproducido de *Journal of Chromatographic Science* con autorización de Preston Publication, División de Preston Industries, Inc.)

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es un tipo de cromatografía en la que se utiliza una fase móvil líquida y una fase estacionaria muy finamente dividida. Para lograr una velocidad de flujo satisfactoria, el líquido debe someterse a una presión de cientos de libras por pulgada cuadrada (psi).

No fue hasta fines de la década de 1980 cuando se desarrolló la tecnología para producir y usar empaquetamientos con diámetros de partícula de apenas 3-10 μm. Esta tecnología requirió instrumentos con capacidad para soportar presiones de bombeo mucho mayores que las de los sencillos dispositivos anteriores. De forma simultánea, se desarrollaron detectores para la monitorización continua de los efluentes de la columna. El término cromatografía líquida de alta resolución *se usa frecuentemente para distinguir esta tecnología de los procedimientos cromatográficos sencillos en columna iniciales*[1]*. Sin embargo, la cromatografía en columna todavía se usa mucho con fines preparativos.*

En la Figura 32.2 se muestran aplicaciones de los tipos más usados de HPLC a diversas especies de analitos. Observe que las diversas formas de la cromatografía líquida tienden a ser complementarias en lo referente a sus aplicaciones. Por ejemplo, en el caso de analitos con masa molecular mayor de 10 000, se usa frecuentemente uno de los dos métodos de exclusión molecular: permeación en gel en el caso de especies no polares y filtración en gel en el de compuestos iónicos o polares. En cuanto a especies iónicas con masa molecular menor, la cromatografía de intercambio de iones suele ser el método de elección. Las especies polares más pequeñas que no son iónicas se manejan mejor con los métodos de reparto.

32A INSTRUMENTACIÓN

Para lograr velocidades de flujo razonables con los empaquetamientos habituales en cromatografía líquida moderna, con un intervalo de tamaños de 3-10 μm, se requieren presiones de bombeo de varios centenares de atmósferas. Como consecuencia de esa presión tan alta, el equipo de HPLC tiende a ser mucho más complejo y costoso que el de otros tipos de cromatografía. En la Figura 32.3 se ilustran los componentes básicos de un instrumento de HPLC típico.

[1] Véanse análisis detallados de los sistemas de HPLC en L. R. Snyder y J. J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 3.ª ed. Nueva York: Wiley, 1996; S. Lindsay, *High Performance Liquid Chromatography*. Nueva York: Wiley, 1992; R. P. W. Scott, *Liquid Chromatography for the Analyst*. Nueva York: Marcel Dekker, 1995.

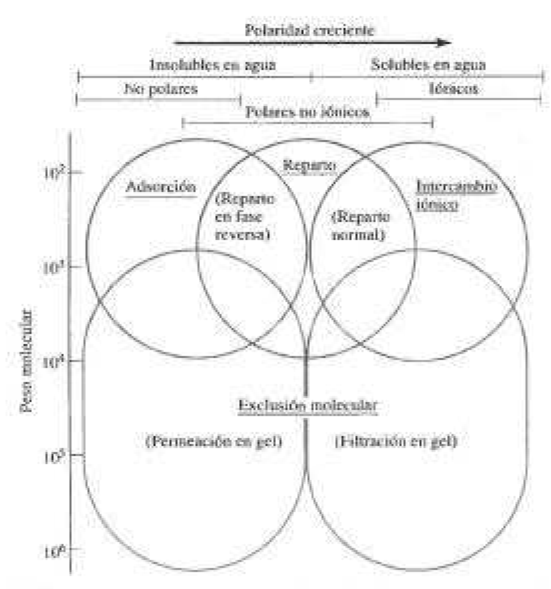


Figura 32.2. Aplicaciones de la cromatografía líquida. Observe que los tipos de cromatografía del lado derecho del diagrama son más apropiados para compuestos polares. Las técnicas que están en la parte inferior del diagrama se adaptan mejor a especies de masa molecular alta. (Tomado de D. L. Saunders, en *Chromatography*, 3.ª ed. E. Heftmann (ed.), p. 81. Nueva York: Van Nostrand Reinhold, 1975.)

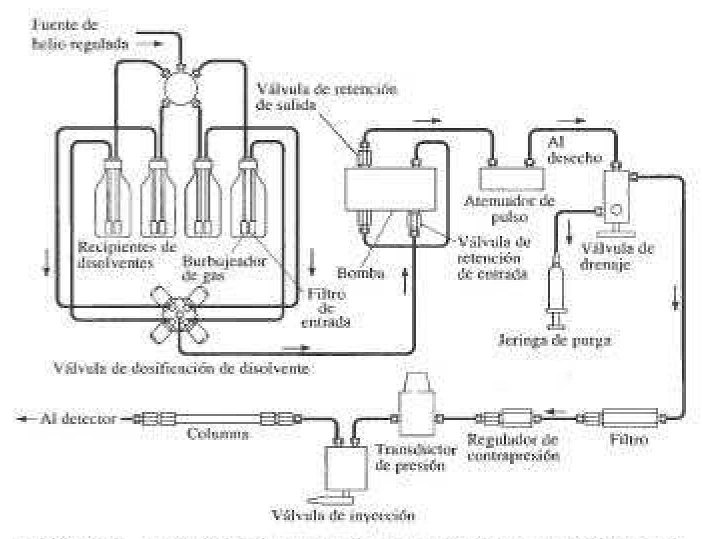


Figura 32.3. Diagrama de bloques que muestra los componentes de un aparato de HPLC típico. (Por cortesía de Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT.)

El **sparging** es un proceso en el que los gases disueltos se extraen de un disolvente mediante el burbujeo de un gas inerte e insoluble.

Una **elución isocrática** en HPLC es aquella en la que la composición del disolvente permanece constante.

Una **elución en gradiente** en HPLC es aquella en la que la composición del disolvente cambia de manera continua o escalonada.

32A.1. Recipientes de fase móvil y sistemas de tratamiento de disolventes

Los aparatos de HPLC modernos están equipados con uno o más recipientes de vidrio, cada uno de los cuales contiene 500 mL o más de un disolvente. Frecuentemente incluyen accesorios para eliminar los gases disueltos y partículas en suspensión de los líquidos. De ellos, los primeros producen burbujas en la columna y pueden causar ensanchamiento de la banda; además, tanto las burbujas como las partículas interfieren en el rendimiento de muchos detectores. Los desgasificadores pueden consistir en un sistema de bomba de vacío, uno de destilación, un dispositivo para calentamiento y agitación o, como se ilustra en la Figura 32.3, un sistema de burbujeo o *sparging*, en el que los gases disueltos se extraen de la disolución mediante burbujas finas de un gas inerte que es insoluble en la fase móvil.

Se denomina **elución isocrática** a la elución con un único disolvente o una mezcla de disolventes de composición constante. En la **elución en gradiente**, se usan dos

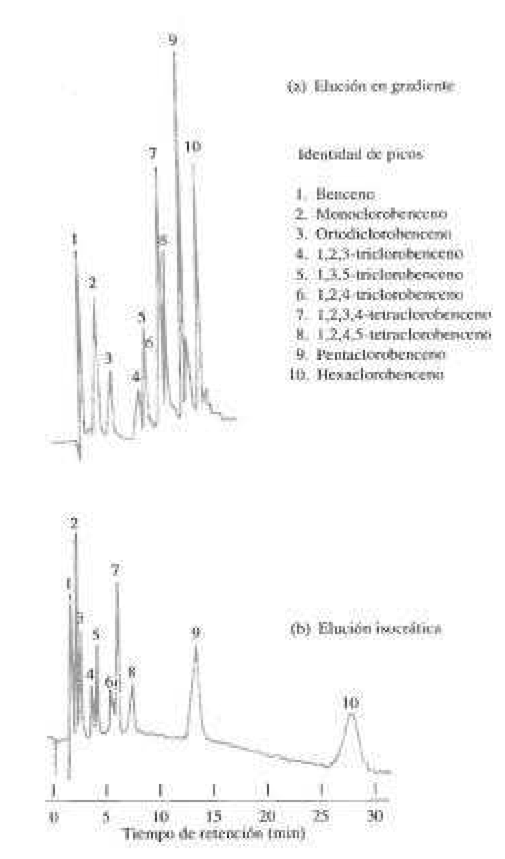


Figura 32.4. Mejora de la eficiencia de separación mediante elución en gradiente. (Tomado de J. J. Kirkland (ed.), *Modern Practice of Liquid Chromatography*, p. 88, Nueva York: Interscience, 1971.)

o más sistemas de disolventes que difieren significativamente en su polaridad. Las proporciones de los dos disolventes se varían de manera programada durante la separación, bien de forma continua o de un modo escalonado. Como se muestra en la Figura 32.4, la elución en gradiente con frecuencia mejora la eficiencia de la separación, de igual modo que la programación de temperatura es útil en cromatografía de gases. Los instrumentos de HPLC modernos suelen estar equipados con válvulas de dosificación o electroválvulas, las cuales introducen líquidos de dos o más recipientes en proporciones que pueden variarse de manera continua (véase la Figura 32.3).

32A.2. Sistemas de bombeo

Los requisitos de las bombas para cromatografía líquida incluyen: (1) capacidad para generar presiones de hasta 6000 psi (libras por pulgada cuadrada); (2) salida libre de pulsos; (3) velocidades de flujo de 0.1-10 mL/min; (4) reproducibilidad relativa de los flujos de 0.5% o mejor, y (5) resistencia a la corrosión por diversos disolventes. Las presiones altas que generan las bombas de cromatografía líquida no constituyen riesgo de explosión, ya que los líquidos no son muy compresibles. Así, la rotura de un componente produce sólo una fuga de disolvente. Sin embargo, esta última podría constituir un riesgo de incendio o un riesgo ambiental con algunos disolventes.

Existen tres tipos de bombas: las de tipo de jeringa impulsada con tornillo, las bombas de vaivén u oscilantes y las bombas neumáticas o de presión constante. Las de tipo de jeringa producen una salida no pulsada cuya velocidad de flujo se controla fácilmente; pero tienen una baja capacidad (~250 mL) y no resultan apropiadas cuando se requieren cambios en los disolventes. En la Figura 32.5 se muestra el tipo de bomba más utilizado, el oscilante. Este dispositivo consiste en una pequeña cámara cilíndrica que se llena y se vacía con el movimiento oscilante de un pistón. El movimiento de la bomba produce un flujo pulsado que debe atenuarse después. Entre las ventajas de las bombas oscilantes cabe mencionar un volumen interno pequeño, una presión de salida alta (hasta de 10 000 psi), su fácil adaptación a la elución en gradiente y una velocidad de flujo constante, que es en gran parte independiente de la contrapresión de la columna y la viscosidad del disolvente. Muchos cromatógrafos comerciales modernos incluyen una bomba oscilante.

Algunos instrumentos emplean la bomba neumática, cuya forma más sencilla consiste en un recipiente plegable que contiene un disolvente que puede presurizarse con un gas comprimido. Las bombas de este tipo son sencillas, de bajo costo y no generan pulsos; pero tienen una capacidad y una salida de presión limitadas, y su velocidad de bombeo depende de la viscosidad del disolvente. Además, no son adaptables a la elución en gradiente.

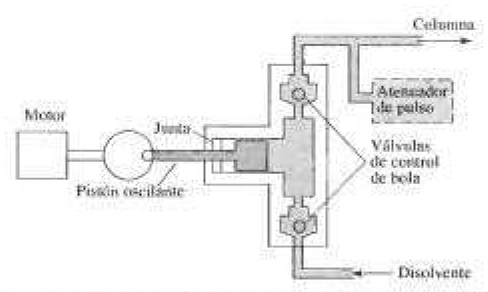
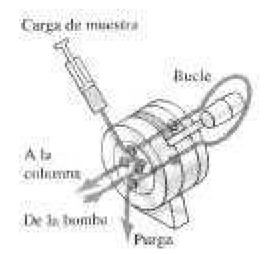


Figura 32.5. Bomba oscilante para la cromatografía líquida de alta resolución.



32A.3. Sistema de inyección de muestras



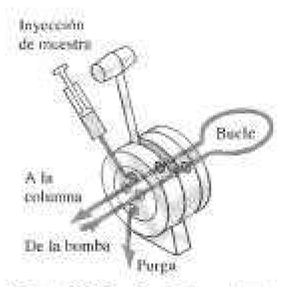


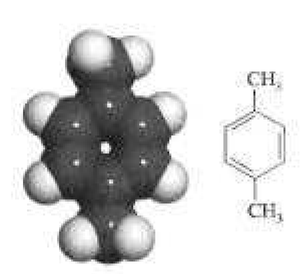
Figura 32.6. Bucle de muestras para cromatografía líquida. (Por cortesía de Beckman Coulter, Fullerton, CA.)

El sistema de inyección de muestras más usado en la cromatografía líquida se basa en un bucle de muestras como el ilustrado en la Figura 32.6. Este tipo de dispositivo es parte integral de algunos equipos de cromatografía líquida. Frecuentemente se encuentran disponibles bucles intercambiables de una amplia gama de tamaños que varían de 5 a 500 μl. La reproducibilidad típica de las inyecciones con bucle de muestras es del orden de décimas de punto porcentual relativa. Muchos instrumentos de HPLC incluyen un muestreador dotado de un inyector automático, que permite la inyección continua de volúmenes variables.

32A.4. Columnas para la cromatografía líquida de alta resolución

Las columnas de cromatografía líquida usualmente se elaboran con tubos de acero inoxidable, si bien a veces se utilizan los tubos de vidrio o Tygon para aplicaciones de baja presión (<600 psi). La mayoría de las columnas tienen una longitud de 10-30 cm y diámetro interno de 2-5 mm. Los empaquetamientos de las columnas suelen ser de partículas de 3-10 μm. Las columnas de este tipo proporcionan 40 000-60 000 platos por metro. Recientemente, han aparecido en el mercado microcolumnas con un diámetro interno de 1-4.6 mm y longitud de 3-7.5 cm. Estas columnas, empaquetadas con partículas de 3 o 5 μm, contienen hasta 100 000 platos por metro y poseen la ventaja de su velocidad y mínimo consumo de disolvente. Esta última propiedad es de importancia considerable, dado que los disolventes de alta pureza necesarios en la cromatografí.. líquida son muy costosos y tienen que desecharse después de usarlos. En la Figura 32.7 se ilustra la velocidad con la que puede efectuarse una separación en este tipo de columna. En ella, los ocho componentes de diversos tipos se separan en unos 15 s. La columna tiene 4 cm de longitud y un diámetro interno de 4 mm; está empaquetada con partículas de 3 μm.

El empaquetamiento más común en la cromatografía líquida se prepara con partículas de sílice, que se sintetizan por aglomeración de partículas submicrónicas de sílice en condiciones que producen partículas más grandes y de diámetro muy uniforme. Las partículas resultantes suelen cubrirse con películas orgánicas finas, que se enlazan



Modelo molecular del *p*-xileno. Existen tres isómeros del xileno: *orto-*, *meta-* y *para-*. El *p*-xileno se usa en reproducción de fibras artificiales. El xilol es una mezcla de los tres isómeros y se utiliza como disolvente.

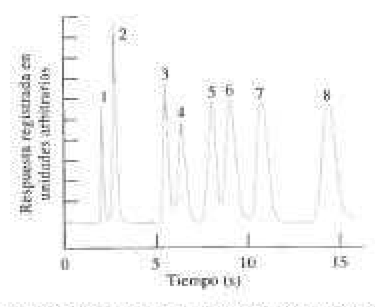


Figura 32.7. Separación isocrática de alta velocidad. Dimensiones de las columnas: 4 cm de longitud, 0.4 cm de diámetro interno; empaquetamiento: spherisorb de 3 μm y fase móvil de etil acetato al 4.1% en *n*-hexano. Compuestos: (1) *p*-xileno, (2) anisol, (3) benzil acetato, (4) dioctilftalato, (5) dipentilftalato, (6) dibutilftalato, (7) dipropilftalato y (8) dietilftalato. (Tomado de R. P. W. Scott, *Small Bore Liquid Chromatography Columns: Their Properties and Uses*, p. 156. Nueva York: Wiley, 1984. Este material se usa con autorización de Wiley-Liss, Inc., filial de John Wiley & Sons, Inc.)

química o físicamente con la superficie. Otros materiales de empaquetamiento son las partículas de alúmina, partículas de polímeros porosos o resinas de intercambio iónico.

Precolumnas

Con frecuencia se coloca una precolumna pequeña delante de la columna analítica para extraer partículas y contaminantes de los disolventes y prolongar así la vida de la columna analítica. Además, en la cromatografía de líquido-líquido la precolumna sirve para saturar la fase móvil con la fase estacionaria, de modo que se minimicen las pérdidas de la fase estacionaria en la columna analítica. La composición del empaquetamiento de la precolumna suele ser similar a la de la columna analítica, si bien el tamaño de partícula tiende a ser mayor para minimizar la caída de presión.

Termostatos para la columna

En muchas aplicaciones, no es necesario el control estricto de la temperatura de la columna, y las columnas se usan a la temperatura ambiental. Sin embargo, es frecuente que se obtengan mejores cromatogramas al mantener temperaturas de columna constantes a unas décimas de grado Celsius. Muchos instrumentos comerciales modernos están equipados ahora con calentadores, que controlan la temperatura de la columna a unas décimas de grado, desde la temperatura casi ambiental hasta 150 °C. A las columnas también se les puede adaptar camisas de agua que se alimentan con un baño a temperatura constante para lograr un control preciso de la temperatura.

32A.5. Detectores

Los detectores de HPLC deben tener un volumen muerto bajo para minimizar el ensanchamiento de banda adicional de columna. El detector debe ser pequeño y compatible con el flujo de líquido. No se cuenta con un sistema detector universal altamente sensible para HPLC del tipo de los usados en la cromatografía de gases. Así pues, el detector usado depende de la naturaleza de la muestra. En la Tabla 32.1 se enumeran algunos de los detectores más usados y sus propiedades.

TABLA 32.1

Propiedades de los detectores de HPLC*

Detector de HPLC	Disponible comercialmente	Límite de detección de masa típico[†]	Intervalo lineal[‡] (decenas)
Absorbancia	Sí	10 pg	3-4
Fluorescencia	Sí	10 fg	5
Electroquímico	Sí	100 pg	4-5
Índice de refracción	Sí	1 ng	3
Conductividad	Sí	100 pg-1 ng	5
Espectrometría de masas	Sí	<1 pg	5
FTIR	Sí	1 μg	3
Dispersión de luz	Sí	1 μg	5
Actividad óptica	No	1 ng	4
Selectivo de elementos	No	1 ng	4-5
Fotoionización	No	<1 pg	4

* De la literatura del fabricante: *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. Settle (ed.). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1997; E. S. Yeung y R. E. Synovec, *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 1237A.

[†] Los límites de detección de masa dependen del compuesto, instrumento y condiciones del HPLC; pero los indicados son valores característicos con los sistemas comerciales, cuando están disponibles.

[‡] Valores típicos, de las fuentes arriba mencionadas.

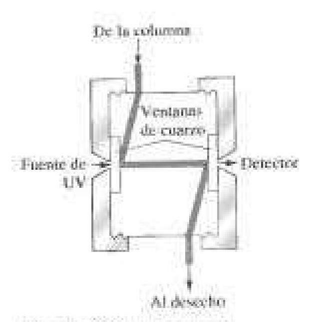


Figura 32.8. Detector de UV/visible para la cromatografía líquida de alta resolución.

Los detectores más usados en cromatografía líquida se basan en la absorción de radiación ultravioleta o visible (Figura 32.8). Se fabrican comercialmente fotómetros y espectrofotómetros diseñados específicamente para su uso con columnas cromatográficas. Los primeros emplean frecuentemente las líneas de 254 y 280 nm de una fuente de mercurio, ya que muchos grupos funcionales orgánicos absorben en esa región. Las fuentes de deuterio o de filamentos de tungsteno con filtros de interferencia también proporcionan una manera sencilla de detectar las especies absorbentes. Algunos instrumentos modernos están equipados con ruedas de filtros, que contienen varios filtros de interferencia, de rápida sustitución. Los detectores espectrofotométricos son mucho más flexibles que los fotométricos, además de usarse mucho más ampliamente en los instrumentos de alta resolución. En equipos modernos, se usan detectores de diodos integrados, que permiten mostrar el espectro completo de un analito que sale de la columna. La combinación de la HPLC y el detector de espectrómetro de masas se está haciendo muy frecuente. Estos sistemas de cromatografía líquida/espectrometría de masas permiten identificar los analitos que salen de la columna de HPLC[2], como se describe en el Recuadro 32.1.

RECUADRO 32.1

Cromatografía líquida (LC)/espectrometría de masas (MS) y LC/MS/MS

La combinación de la cromatografía líquida y la espectrometría de masas parecería una fusión ideal de la separación con la detección. Al igual que en cromatografía de gases, el espectrómetro de masas permite identificar especies a la salida de la columna cromatográfica. Sin embargo, existen problemas significativos en el acoplamiento de estas dos técnicas. En la espectrometría de masas se requiere que la muestra esté en fase gaseosa, mientras que la salida de la columna cromatográfica líquida es un soluto disuelto en un disolvente. Como primer paso, debe vaporizarse el disolvente. Sin embargo, al vaporizar el disolvente de cromatografía líquida se produce un volumen de gas 10-1000 veces mayor que el de gas portador de la cromatografía de gases. Por lo tanto, debe extraerse la mayor parte del disolvente. Se han desarrollado varios dispositivos para resolver los problemas de tal extracción y la interfase con la columna de cromatografía. Hoy en día, lo más utilizado es la técnica de ionización a presión atmosférica a velocidad de flujo baja. En la Figura 32R.1 se muestra un diagrama de bloques de un sistema de LC/MS típico. El HPLC es típicamente un sistema a nanoescala de LC capilar, con velocidades de flujo de microlitros por minuto. Alternativamente, algunas interfases permiten velocidades de flujo de hasta 1-2 mL/min, característico de las condiciones de la HPLC convencional. Las fuentes de ionización más usadas son la ionización con electrospray y la ionización química a presión atmosférica (véase la Sección 31A.4). La combinación de la HPLC y la espectrometría de masas permite lograr una alta selectividad, ya que los picos no resueltos se pueden aislar al monitorizar sólo una masa seleccionada. La técnica de LC/MS puede proporcionar la «huella dactilar» de un eluyente específico, en lugar de basarse en el tiempo de retención, como

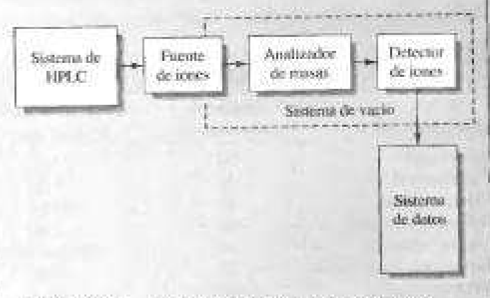


Figura 32R.1. Diagrama de bloques de un sistema de LC/MS. El efluente de la columna se introduce en una fuente de ionización a presión atmosférica, como el electrospray o la ionización química. Los iones producidos se separan en el analizador de masas y se detectan con el detector de iones.

[2] Véanse R. Willoughby, E. Sheehan y S. Mitrovich, *A Global View of LC/MS*. Pittsburgh: Global View Publishing, 1998; W. M. A. Niessen, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, 2.ª ed. Nueva York: Dekker, 1999.

en la HPLC convencional. Además, la combinación permite tener información de masa molecular y estructural, así como análisis cuantitativo preciso[3].

En el caso de algunas mezclas complejas, la combinación LC/MS no proporciona una resolución suficiente. En los últimos años, ha sido posible acoplar dos o más analizadores de masas, en una técnica conocida como espectrometría de masas en tándem[4]. Cuando se combina con la LC, el sistema de espectrometría de masas en tándem se denomina instrumento de LC/MS/MS[5]. Los espectrómetros de masas en tándem pueden ser sistemas de tres cuadrupolos (la celda de colisión es también un cuadrupolo) o espectrómetros de trampa de iones de cuadrupolo. En la Figura 32R.2 se muestra el diagrama de un sistema de espectrometría de masas de triple cuadrupolo. En él, el primer cuadrupolo actúa como un filtro de masas, que selecciona el ion de interés. El ion se fragmenta luego por colisión con un gas inerte en la celda de colisión. El último cuadrupolo analiza los fragmentos producidos. Este sistema de triple cuadrupolo puede trabajar en otros modos. Por ejemplo, si el primer cuadrupolo funciona como filtro amplio de masa para transmitir una amplia gama de iones y no hay gas de colisión en la celda de colisión, el instrumento funciona como un sistema de LC/MS. El instrumento también puede funcionar barriendo en uno o en ambos cuadrupolos, para producir espectros de masas de los fragmentos de iones seleccionados por el primer cuadrupolo a medida que se barre este cuadrupolo.

Para lograr una mayor resolución que la que se puede alcanzar con el cuadrupolo, el analizador de masas final en el sistema de espectrometría de masas en tándem puede ser un espectrómetro de masas de tiempo-de-vuelo. Los espectrómetros de masas de sector también pueden combinarse en los sistemas en tándem. Los espectrómetros de resonancia de ciclotrones iónicos y de trampa de iones pueden funcionar de manera que realicen no sólo dos etapas de análisis de masas, sino *n* etapas. Esto sistemas de MS^n realizan las etapas de análisis secuencialmente en un solo analizador de masas, y se han combinado con los sistemas de LC en instrumentos de LC/MS^n.



Figura 32R.2. Sistema de espectrometría de masas en tándem. Los iones producidos en la fuente se filtran en el primer cuadrupolo, de modo que sólo un ion seleccionado pasa a la celda de colisión. Un gas de colisión en esa celda causa la fragmentación del ion seleccionado. Las masas del fragmento se separan en el analizador de masas de cuadrupolo y se detectan. Es usual que la celda de colisión también sea un cuadrupolo orientado de manera que los iones fragmentados se dirijan hacia el analizador de masas.

Otro detector que ha encontrado una considerable aplicación se basa en los cambios del índice de refracción del disolvente a causa de las moléculas del analito. A diferencia de muchos de los detectores mencionados en la Tabla 32.1, el detector de índice de refracción es general, no selectivo, y responde a la presencia de todos los solutos. Su desventaja es que posee un sensibilidad hasta cierto punto limitada. Se han puesto a la venta detectores electroquímicos que se basan en medidas potenciométricas, conductométricas y voltamétricas. Un ejemplo de detector amperométrico se ilustra en la Figura 32.9.

[3] Véase un análisis de los sistemas comerciales de LC/MS en B. E. Erickson, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 711A.
[4] Véase una descripción de los espectrómetros de masas en tándem comerciales en D. Noble, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 265A.
[5] Véanse adelantos recientes de la LC/MS/MS en R. Thomas, *Spectroscopy*, **2001**, *16*, 28.

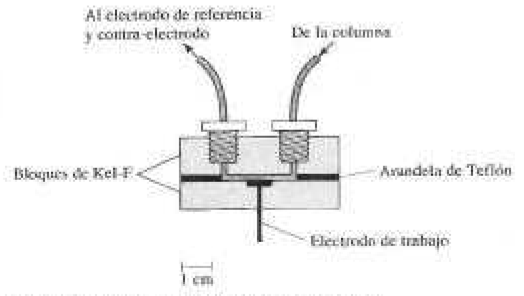


Figura 32.9. Celda de capa fina amperométrica para la HPLC.

32B CROMATOGRAFÍA DE REPARTO DE ALTA RESOLUCIÓN

En la **cromatografía de reparto líquido-líquido**, la fase estacionaria es un disolvente que se mantiene en su sitio por adsorción sobre la superficie de las partículas del empaquetamiento.

En la **cromatografía de reparto de líquido-fase enlazada**, la fase estacionaria es una especie orgánica que se adhiere a la superficie de las partículas del empaquetamiento mediante enlaces químicos.

El tipo más usado de HPLC es la **cromatografía de reparto**, en la que la fase estacionaria es un segundo líquido inmiscible con la fase móvil líquida. La cromatografía de reparto puede dividirse en variantes **líquido-líquido** y de **líquido-fase enlazada**. La diferencia entre estas dos radica en la forma de mantener la fase estacionaria sobre las partículas de soporte del empaquetamiento. En la cromatografía líquido-líquido, el líquido se mantiene por adsorción física, mientras que en la de fase enlazada se enlaza químicamente. En sus inicios, la cromatografía de reparto sólo era del tipo líquido-líquido, pero ahora predomina la de fase enlazada dada su mayor estabilidad. Los empaquetamientos líquido-líquido están relegados actualmente a ciertas aplicaciones especiales.

32B.1. Empaquetamientos de fase enlazada

Muchos empaquetamientos de fase enlazada se preparan por reacción de un órgano clorosilano con los grupos —OH formados en la superficie de partículas de sílice por hidrólisis en ácido clorhídrico diluido caliente. El producto es un organosiloxano. La reacción de uno de estos sitios SiOH en la superficie de una partícula puede representarse como sigue:

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH + Cl-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-R \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-R$$

donde R es frecuentemente un grupo octilo u octadecilo de cadena recta. Otros grupos funcionales orgánicos que se han enlazado en superficies de sílice son las aminas alifáticas, éteres y nitrilos, así como hidrocarburos aromáticos. Así pues, están disponibles muchas polaridades distintas para la fase estacionaria enlazada.

Los empaquetamientos de fase enlazada tienen la ventaja de una estabilidad mucho mayor que las fases estacionarias que se mantienen inmóviles físicamente. En estas últimas, se precisa del recubrimiento periódico de la superficies sólida, ya que la fase estacionaria se disuelve gradualmente en la fase móvil. Además, la elución en gradiente no resulta práctica con empaquetamientos de líquido-líquido, de nuevo a causa de las pérdidas por solubilidad en la fase móvil. La desventaja principal de los empaquetamientos de fase enlazada es su capacidad de muestra un tanto limitada.

32B.2. Empaquetamientos en fase normal y en fase reversa

Es posible distinguir dos tipos de cromatografía de reparto, según la polaridad relativa de las fases móvil y estacionaria. Los primeros trabajos de cromatografía líquida se basaron en fases estacionarias muy polares, como el trietilenglicol o agua, con un disolvente relativamente no polar, como el hexano o *i*-propil éter como fase móvil. Por razones históricas, este tipo de cromatografía se llama ahora **cromatografía en fase normal**. En la **cromatografía en fase reversa**, la fase estacionaria es apolar, en muchos casos hidrocarburos, mientras que la fase móvil es un disolvente relativamente polar (como el agua, metanol, acetonitrilo o tetrahidrofurano)[5].

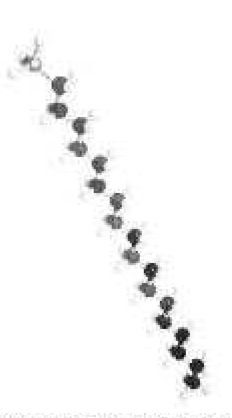
En la **cromatografía de reparto en fase normal**, la fase estacionaria es polar, y la móvil, no polar. En la **cromatografía de reparto en fase reversa**, como cabría esperar, se invierte la polaridad de las fases.

En la cromatografía en fase normal, el componente *menos* polar eluye primero; al *aumentar* la polaridad de la fase móvil *disminuye* el tiempo de elución. Contrariamente, en la cromatografía en fase reversa ocurre primero la elución del componente *más* polar, e *incrementar* la polaridad de la fase móvil *aumenta* el tiempo de elución.

◄ En la cromatografía en fase normal, ocurre primero la elución del analito menos polar. En la cromatografía de fase reversa esta especie es la última en eluir.

Se ha calculado que más de tres cuartas partes de las separaciones con HPLC se realizan actualmente con empaquetamientos de fase reversa y enlazados, de octil u octaldecil-siloxano. En estos empaquetamientos, los grupos de hidrocarburos de cadena larga se alinean paralelos entre sí y perpendiculares a la superficie de la partícula, con lo que se tiene una superficie de hidrocarburo no polar, semejante a un cepillo. La fase móvil empleada con estos empaquetamientos suele ser una disolución acuosa que contiene diversas concentraciones de disolventes del tipo del metanol, acetonitrilo o tetrahidrofurano.

La **cromatografía de par iónico** es un subconjunto de la cromatografía en fase reversa en el que se separan especies fácilmente ionizables en columnas de fase reversa. En esta variante, una sal orgánica que contiene un contra-ion orgánico grande, como un ion de amonio cuaternario o alquilo sulfonato, se agrega a la fase móvil como un reactivo de emparejamiento iónico. Se han propuesto dos mecanismos de separación. En el primero, el contra-ion forma un par iónico sin carga con un ion de soluto de carga opuesta en la fase móvil. Después, este par iónico se reparte en la fase estacionaria no polar, con lo que se obtienen diferencias en las retenciones de solutos que se basan en la afinidad del par iónico por las dos fases. Alternativamente, la fase estacionaria, normalmente neutra, retiene con fuerza el contra-ion que imparte una carga a esta fase. La separación de los iones de solutos orgánicos de carga opuesta ocurre después por formación de complejos de pares iónicos reversibles, de modo que los solutos retenidos con mayor fuerza forman los complejos más fuertes con la fase estacionaria. Mediante esta variante de cromatografía de reparto pueden lograrse algunas separaciones únicas de compuestos iónicos y no iónicos en una misma muestra. La Figura 32.10 ilustra la separación de compuestos iónicos y no iónicos con el uso de alquil sulfonatos de diversas longitudes de cadena como agentes de emparejamiento iónico. Observe que los mejores resultados de separación se obtienen con una mezcla de C_5 y C_7 alquil sulfonatos.



Modelo molecular del octaldecil-siloxano.

32B.3. Selección de las fases móvil y estacionaria

El éxito de la cromatografía de reparto requiere el equilibrio apropiado entre las fuerzas intermoleculares de los tres participantes en el proceso de separación (analito, fase móvil y fase estacionaria). Estas fuerzas intermoleculares se describen cualitativamente en base a la polaridad relativa de cada uno de los tres componentes. En

[5] Véase un análisis detallado de HPLC de fase reversa en A. M. Krstulovic y P. R. Brown, *Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography*. Nueva York: Wiley, 1982.

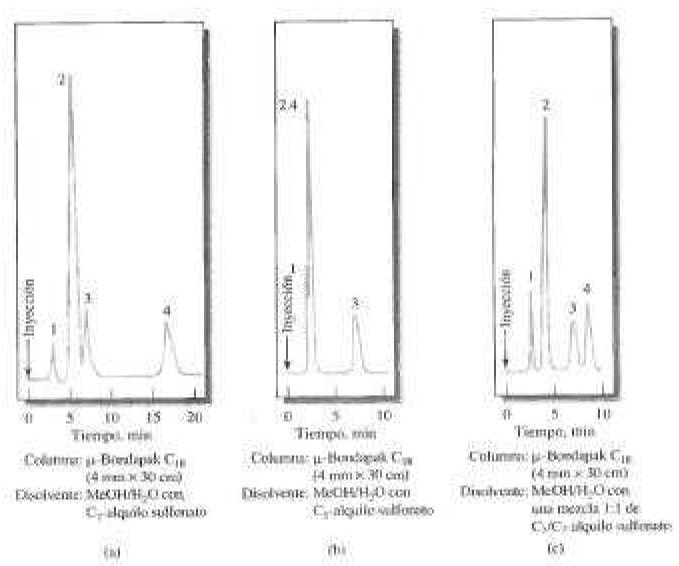
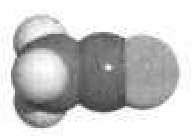


Figura 32.10. Cromatogramas que ilustran la separación de mezclas de compuestos iónicos y no iónicos con la cromatografía de par iónico. Compuestos: (1) niacinamida, (2) piridoxina, (3) riboflavina y (4) tiamina. Con pH 3.5, la niacinamida se ioniza fuertemente, mientras que la riboflavina es no iónica, y la piridoxina y tiamina se ionizan con debilidad. Columna: μ-Bondapak, C_{18}, 4 mm × 30 cm. Fase móvil: (a) MeOH/H_2O con C_7-alquilo sulfonato; (b) MeOH/H_2O o con C_7-alquilo sulfonato; (c) MeOH/H_2O con una mezcla 1:1 de C_5 y C_7-alquilo sulfonato. (Por cortesía de Waters Corp., Milford, MA.)

general, la polaridad de los grupos funcionales orgánicos comunes en orden creciente es: hidrocarburos alifáticos < olefinas < haluros < sulfuros < éteres < compuestos nitro < ésteres ≈ aldehídos ≈ cetonas < alcoholes ≈ aminas < sulfonas < sulfóxidos < amidas < ácidos carboxílicos < agua.

Como norma, muchas separaciones cromatográficas se realizan haciendo coincidir la polaridad del analito con la de la fase estacionaria, para luego emplear una fase móvil de polaridad muy distinta. En general, el procedimiento tiene más éxito que cuando se hace coincidir la polaridad del analito con la de la fase móvil y ambas son distintas de la que corresponde a la fase estacionaria. En este caso, es frecuente que la fase estacionaria no pueda competir exitosamente por los componentes de la muestra, por lo que los tiempos de retención se hacen demasiado breves para aplicaciones prácticas. En el otro extremo está la situación en que las polaridades del analito y de la fase estacionaria son muy similares, en cuyo caso los tiempos de retención se hacen excesivamente prolongados.

► El orden de la polaridad de disolventes de fase móvil comunes es: agua > acetonitrilo > metanol > etanol > tetrahidrofurano > propanol > ciclohexeno > hexano.



Modelo molecular del acetonitrilo ($CH_3C{\equiv}N$), disolvente orgánico muy usado. Su utilización en la fase móvil de la LC se deriva de ser más polar que el metanol y menos polar que el agua.

32B.4. Aplicaciones

La Figura 32.11 muestra aplicaciones características de la cromatografía de reparto de fase enlazada en la separación de aditivos de refrescos e insecticidas organofosforados. En la Tabla 32.2 se recoge la variedad de muestras a la que es aplicable la técnica.

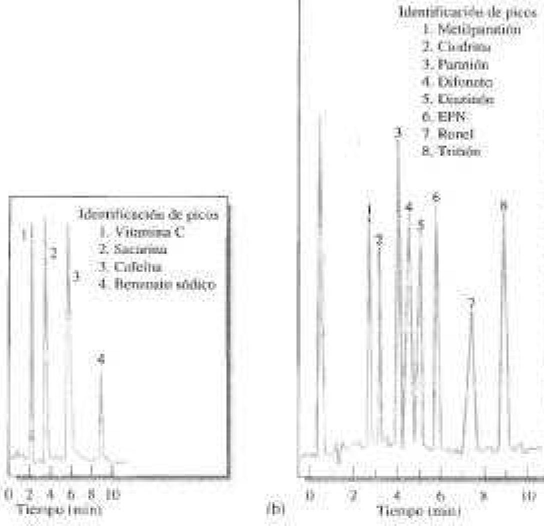


Figura 32.11. Aplicaciones típicas de la cromatografía de fase enlazada. (a) Aditivos de refrescos. Columna: 4.6 × 250 mm con empaquetamiento de fase enlazada total (nitrilo). Elución isocrática con HOAc al 6%/H_2O al 94%. Velocidad de flujo: 1.0 mL/min. (Por cortesía de BTR Separations, afiliada de DuPont ConAgra.) (b) Insecticidas organofosforados. Columna 4.5 × 250 mm empaquetada con partículas de fase enlazada C_8 de 5 μm. Elución en gradiente: de CH_3OH al 67%/H_2O al 33% a CH_3OH al 80%/H_2O al 20%. Velocidad de flujo: 2 mL/min. En ambos casos se usaron detectores de UV de 254 nm.

TABLA 32.2
Aplicaciones típicas de la cromatografía de reparto de alta resolución

Campo	Mezclas habitualmente separadas
Farmacéutico	Antibióticos, sedantes, esteroides y analgésicos
Bioquímica	Aminoácidos, proteínas, carbohidratos y lípidos
Alimentos	Edulcorantes artificiales, antioxidantes, aflatoxinas y aditivos
Compuestos industriales	Aromáticos condensados, agentes tensoactivos, agentes propulsores y colorantes
Contaminantes	Plaguicidas, herbicidas, fenoles y bifenilos policlorados
Química forense	Drogas, venenos, alcohol en la sangre y narcóticos
Medicina clínica	Sales biliares, metabolitos de medicamentos, extractos de orina y estrógenos

32C CROMATOGRAFÍA DE ADSORCIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN

Los primeros trabajos en la cromatografía se basaron en la adsorción de especies de analito en una superficie sólida. Aquí, la fase estacionaria es la superficie de un sólido polar finamente dividido. Con dicho empaquetamiento, el analito compite con la fase móvil por los sitios sobre la superficie del empaquetamiento y la retención se debe a las fuerzas de adsorción.

En la cromatografía de adsorción, la especie de analito se adsorbe en la superficie de un empaquetamiento polar.

32C.1. Fases estacionaria y móvil

La sílice y la alúmina finamente divididas son las únicas fases estacionarias de uso generalizado en la cromatografía de adsorción. Se prefiere la sílice en muchas aplicaciones (si bien no en todas) por su mayor capacidad de muestra y su mayor variedad de formas útiles. Las características de adsorción de las dos sustancias presentan un comportamiento paralelo. Con ambas, los tiempos de retención se alargan a medida que se incrementa la polaridad del analito.

► En la cromatografía de adsorción, la fase móvil suele ser un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos, mientras que la fase estacionaria consiste en partículas finamente divididas de sílice o alúmina.

En la cromatografía de adsorción, la única variable con efecto en el coeficiente de distribución de los analitos es la composición de la fase móvil, lo cual contrasta con la cromatografía de reparto, donde también puede variarse la polaridad de la fase estacionaria. Afortunadamente, las variaciones del sistema de disolventes dan lugar a enormes cambios en la retención y, por tanto, en la resolución, de modo que son pocos los casos en los que no se cuenta con una fase móvil adecuada.

32C.2. Aplicaciones de la cromatografía de adsorción

En la actualidad, la HPLC de líquido-sólido se usa mucho en separaciones de compuestos orgánicos relativamente no polares ni hidrosolubles cuya masa molecular es menor de unos 5000. Una ventaja especial de la cromatografía de adsorción, que no comparten otros métodos, es su capacidad de resolución de mezclas de isómeros, como las formas *meta* y *para* de derivados del benceno.

32D CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO

En la Sección 30D se describen algunas aplicaciones de las resinas de intercambio iónico en separaciones analíticas. Además, esas resinas son útiles como fases estacionarias en la cromatografía de líquidos, donde se usan para separar especies cargadas[7]. En muchos casos, se recurre a medidas de conductividad para detectar los eluyentes.

Actualmente se emplean dos tipos de cromatografía iónica, la **basada en supresores** y la de **columna sencilla**. Difieren en el método usado para impedir que la conductividad del electrolito eluyente interfiera en la medida de la conductividad del analito.

32D.1. Cromatografía iónica basada en supresores

► El detector de conductividad es idóneo para la cromatografía iónica.

Los detectores de conductividad tienen muchas de las propiedades de un detector ideal. Pueden ser muy sensibles, son universales para especies cargadas y, por norma general, responden de manera predecible a los cambios de concentración. Además, son de fácil manejo, construcción y mantenimiento poco costoso, miniaturización igualmente sencilla y, habitualmente, dan un servicio prolongado sin problemas. La única limitación al uso de los detectores de conductividad, que retrasó su aplicación general en la cromatografía iónica hasta mediados del decenio de 1970, consiste en las altas concentraciones de electrolitos que son necesarias para la elución de muchos iones analitos en un tiempo razonable. Por consiguiente, la conductividad de los componentes de la fase móvil tiende a atenuar la de los iones del analito, lo que reduce considerablemente la sensibilidad del detector.

[7] Véanse revisiones breves de la cromatografía iónica en J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 335A; P. R. Hadad, *Anal Chem*, **2001**, 73, 266A. Véanse descripciones detalladas del método en H. Small, *Ion Chromatography*. Nueva York: Plenum Press, 1989; D. T. Gjerde y J. S. Fritz, *Ion Chromatography*, 3.ª ed. Nueva York: A Heuthig, 2000.

En 1975, el problema que generaba la alta conductancia de los eluyentes se resolvió con la aparición de la **columna supresora de eluyente**, que se coloca inmediatamente después de la columna de intercambio[8]. Esta columna supresora se empaqueta con una segunda resina de intercambio de iones, que convierte de forma efectiva los iones del disolvente eluido a una especie molecular de limitada ionizabilidad, sin afectar a la conductividad debida a los iones del analito. Por ejemplo, cuando se separan y determinan cationes, se usa el ácido clorhídrico como reactivo eluyente, mientras que la columna supresora es una resina de intercambio de aniones en la forma de hidróxido. El producto de la reacción en el supresor es agua. En otras palabras,

$$H^+(ac) + Cl^-(ac) + resin^+OH^-(s) \rightarrow resin^+Cl^-(s) + H_2O$$

Esta segunda columna no retiene los cationes del analito.

En el caso de la separación de aniones, el empaquetamiento supresor es la forma ácida de una resina de intercambio de cationes, con el bicarbonato o carbonato de sodio como eluyente. La reacción en el supresor es

$$Na^+(ac) + HCO_3^-(ac) + resin^-H^+(s) \rightarrow resin^-Na^+(s) + H_2CO_3(ac)$$

El ácido carbónico, que en su mayor parte no se disocia, contribuye mínimamente a la conductividad.

Un inconveniente relacionado con las columnas supresoras originales era la necesidad de su regeneración periódica (habitualmente, cada 8-10 h) para convertir el empaquetamiento al ácido o álcali originales. Sin embargo, en los últimos años se han hecho disponibles supresores de micromembrana que funcionan de manera continua[9]. Por ejemplo, cuando se pretende retirar el bicarbonato o el carbonato de sodio, el eluyente pasa sobre una serie de membranas ultrafinas de intercambio de cationes, que los separan de un flujo de disolución de regeneración ácida, el cual fluye de manera continua en la dirección opuesta. Los iones sodio del eluyente se intercambian con los iones hidrógeno en la superficie interna de la membrana del intercambiador, y luego migran a la otra superficie para intercambiarse con los iones hidrógeno del reactivo de regeneración. Los iones hidrógeno de la disolución de regeneración migran en la dirección opuesta, lo que preserva la neutralidad eléctrica.

En las Figuras 32.12 y 32.13 se muestran aplicaciones de la cromatografía iónica basadas en una columna supresora y detección conductométrica. En ambas, los iones están presentes en concentraciones de partes por millón; el tamaño de la muestra es de 50 µL en un caso y de 20 µL en el otro. El método reviste importancia particular en el análisis de aniones, ya que no existe otra técnica rápida y conveniente para el manejo de mezclas de este tipo.

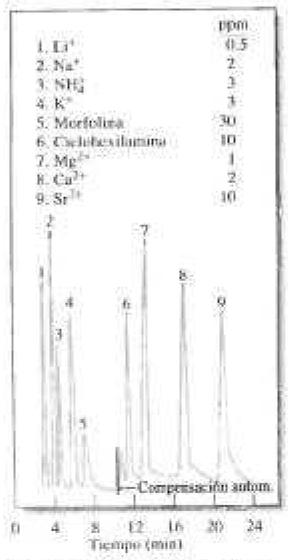


Figura 32.12. Cromatograma de iones de una mezcla de cationes. (Por cortesía de Dionex, Sunnyvale, CA.)

32D.2. Cromatografía iónica en columna única

Recientemente, se encuentra disponible comercialmente la instrumentación de cromatografía iónica que no requiere columna supresora. Esta técnica depende de pequeñas diferencias de conductividad entre los iones de la muestra y los que predominan en el eluyente. Estas diferencias se amplifican con intercambiadores de baja capacidad, que permiten la elución con disoluciones de baja concentración de electrolítica. Además, se seleccionan eluyentes de baja conductividad[10].

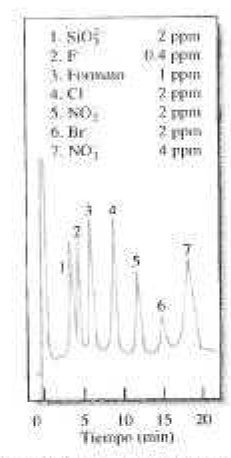


Figura 32.13. Cromatograma de iones de una mezcla de aniones. (Por cortesía de Dionex, Sunnyvale, CA.)



[8] H. Small, T. S. Stevens y W. C. Bauman, *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, 1801.

[9] Véase una descripción de este dispositivo en G. O. Franklin, *Amer. Lab.*, **1985**, (3), 71.

[10] Véanse R. M. Becker, *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 1510; J. R. Benson, *Amer. Lab.*, **1985**, (6), 30; T. Jupille, *Amer. Lab.*, **1986**, (5), 114.

En la **cromatografía iónica basada en supresores**, la columna de intercambio de iones va seguida de una **columna supresora** o **membrana supresora**, que convierte el eluyente iónico en una especie no iónica, la cual no interfiere en la detección conductométrica de los iones del analito.

En la **cromatografía de intercambio iónico de columna sencilla**, los iones del analito se separan en el intercambiador iónico de baja capacidad por medio de un eluyente de baja fuerza iónica, que tampoco interfiere en la detección conductométrica de los iones del analito.

En la **cromatografía de exclusión molecular**, el fraccionamiento se basa en el tamaño molecular.

La **filtración en gel** es un tipo de cromatografía de exclusión molecular en que el empaquetamiento es hidrofílico. Se usa para la separación de especies polares.

La **permeación en gel** es una forma de cromatografía de exclusión molecular con empaquetamientos hidrofóbicos. Se usa para separar especies no polares.

La cromatografía iónica de columna sencilla tiene la ventaja de no requerir un equipo especial para la supresión. Sin embargo, es un método hasta cierto punto menos sensible que el de columna supresora para la determinación de aniones.

32E CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN MOLECULAR

La cromatografía de exclusión molecular o de gel es el más reciente de los procedimientos de cromatografía líquida. Se trata de una técnica poderosa, particularmente aplicable a especies de alto peso molecular[11].

32E.1. Empaquetamientos de las columnas

Los empaquetamientos de las columnas de cromatografía de exclusión molecular consisten en pequeñas (~10 μm) partículas de sílice o polímeros que contienen una red de poros uniformes, en los cuales pueden difundirse las moléculas de soluto y disolvente. Mientras están en los poros, las moléculas están atrapadas de manera efectiva y eliminadas del flujo de la fase móvil. El tiempo de residencia medio de las moléculas del analito depende de su tamaño efectivo. Las moléculas significativamente mayores que el tamaño medio de los poros son excluidas del empaquetamiento y, por tanto, no se retienen y viajan por la columna a la velocidad de la fase móvil. Las moléculas de tamaños apreciablemente menores que los poros penetran en la masa de los poros y, por tanto, quedan atrapadas durante el máximo tiempo y son las últimas en salir. Entre esos extremos, están las moléculas de tamaño intermedio, cuya penetración media en los poros del empaquetamiento depende de su diámetro. El fraccionamiento que tiene lugar en este grupo guarda relación directamente proporcional con el tamaño molecular y, hasta cierto punto, la forma de la molécula. Observe que la separación por exclusión molecular difiere de otros procedimientos cromatográficos en el sentido de que no ocurren interacciones físicas o químicas entre los analitos y la fase estacionaria. De hecho, se intenta evitar tales interacciones, ya que obstaculizan la eficiencia de la columna.

Están a la venta numerosos empaquetamientos de exclusión molecular. Algunos son hidrofílicos, para uso con fases móviles acuosas, y otros son hidrofóbicos, para su utilización con disolventes orgánicos no polares. A la cromatografía basada en empaquetamientos hidrofílicos se la llama en ocasiones **filtración en gel**, mientras que las técnicas basadas en empaquetamientos hidrofóbicos se denominan **permeación en gel**. Se encuentra disponibles muchos diámetros de poros para ambos tipos. Por lo general, un empaquetamiento dado da cabida a un intervalo de 2-2.5 decenas de peso molecular. El peso molecular medio idóneo para un empaquetamiento dado puede ser de apenas unos cuantos centenares o hasta de varios millones.

32E.2. Aplicaciones

En las Figuras 32.14 y 32.15 se muestran aplicaciones características de la cromatografía de exclusión molecular. En los cromatogramas de la Figura 32.14 se usa un empaquetamiento hidrofílico para excluir pesos moleculares mayores de 1000. Se separan varios azúcares de jugos enlatados. El cromatograma de la Figura 32.15 se

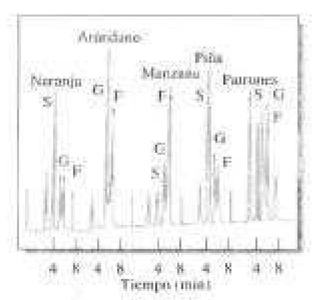


Figura 32.14. Cromatograma de filtración en gel de la glucosa (G), fructosa (F) y sacarosa (S) en jugos enlatados. (Por cortesía de BTR Separations, afiliada de DuPont ConAgra.)

[11] Véanse monografías sobre el tema en *Size Exclusion Chromatography*, B. J. Hunt y S. R. Holding (eds.), Nueva York: Chapman and Hall, 1988; *Handbook of Size Exclusion Chromatography*, C. S. Wu (ed.), Nueva York: Dekker, 1995; *Column Handbook for Size Chromatography*, C. S. Wu (ed.), San Diego: Academic Press, 1999.

obtuvo con un empaquetamiento hidrofóbico, cuyo eluyente es el tetrahidrofurano. La muestra es una resina epoxi comercial, en la que cada unidad de monómero tiene peso molecular de 280 (n = número de unidades del monómero).

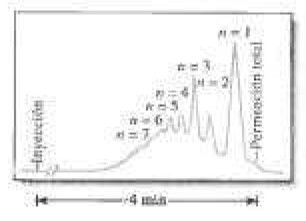


Figura 32.15. Separación por permeación en gel de componentes en una resina epoxi. (Por cortesía de BTR Separations, afiliada de DuPont ConAgra.)

Otra aplicación importante de la cromatografía de exclusión molecular es la determinación rápida de la masa molecular o la distribución de masa molecular de polímeros grandes o productos naturales. La clave de estas determinaciones es la calibración precisa de la masa molecular. Es posible lograr calibraciones por medio de patrones de masa molecular conocida (método de posición de picos) o con el «método de calibración universal». Este último se basa en el principio de que el producto de la viscosidad molecular intrínseca η y la masa molecular $\mathcal{M}$ es proporcional al volumen hidrodinámico (volumen efectivo que incluye solvatación). En teoría, las moléculas se separan en la cromatografía de exclusión molecular según el volumen hidrodinámico. Por lo tanto, puede obtenerse una curva de calibrado universal al representar gráficamente log $[\eta \mathcal{M}]$ frente al volumen de retención V_r, donde $V_r = t_r \times F$. Alternativamente, es posible lograr la calibración absoluta con un detector sensible a la masa molar, como uno de dispersión de luz de bajo ángulo.

En el Recuadro 32.2 se ilustra el uso de la cromatografía de exclusión molecular en la separación de fullerenos.

RECUADRO 32.2

Separación cromática de fullerenos

Las ideas que se tienen acerca de la naturaleza de la materia reciben una gran influencia de descubrimientos hechos al azar. Ningún acontecimiento en años recientes ha captado tanto la imaginación de la comunidad científica y el público en general como el descubrimiento en 1985 de la molécula en forma de balón de fútbol C_{60}. Esta molécula, ilustrada en la Figura 32R.3; su prima, la C_{70}, y otras similares descubiertas en 1985 se llaman *fullerenos*[12]. Se denominan así en honor de un famoso arquitecto, R. Buckminster Fuller, quien diseñó muchos edificios de domos geodésicos con la misma estructura hexagonal o pentagonal de los fullerenos. Desde su descubrimiento, miles de grupos de investigadores en todo el mundo han estudiado diversas propiedades físicas y químicas de estas moléculas muy estables. Constituyen una tercera forma alotrópica del carbono, además del grafito y el diamante.

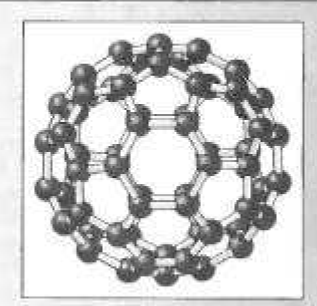


Figura 32R.3. El fullereno Buckminster, C_{60}.

La preparación de los fullerenos es algo casi trivial. Cuando se establece un arco de corriente alterna entre dos electrodos de carbono en una atmósfera de helio en flujo, el hollín que se deposita tiene un alto contenido de C_{60} y C_{70}. Aunque la preparación es sencilla, la separación y purificación de más de unos cuantos miligramos de C_{60} es tediosa y costosa. Se han separado cantidades relativamente grandes de fullerenos mediante cromatografía de exclusión molecular[13]. Los fullerenos se extraen del hollín, se preparan en la forma antes mencionada y se inyectan en una columna Ultrastyragel (Waters Corp., Milford, MA) de 199 mm × 30 cm, 500 Å), empleando tolueno como fase móvil y detección después de la separación con radiación ultravioleta/visible. En la Figura 32R.4 se muestra un cromatograma típico. Los picos en el cromatograma están marcados con su identidad y tiempo de retención.

(continúa)

[12] R. F. Curl y R. E. Smalley, *Sci. Am.*, **1991**, *265*(4), 54.

[13] M. S. Meier y J. P. Selegue, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 1924; A. Gugel y K. Mullen, *J. Chromatogr.*, **1993**, *628*, 23.

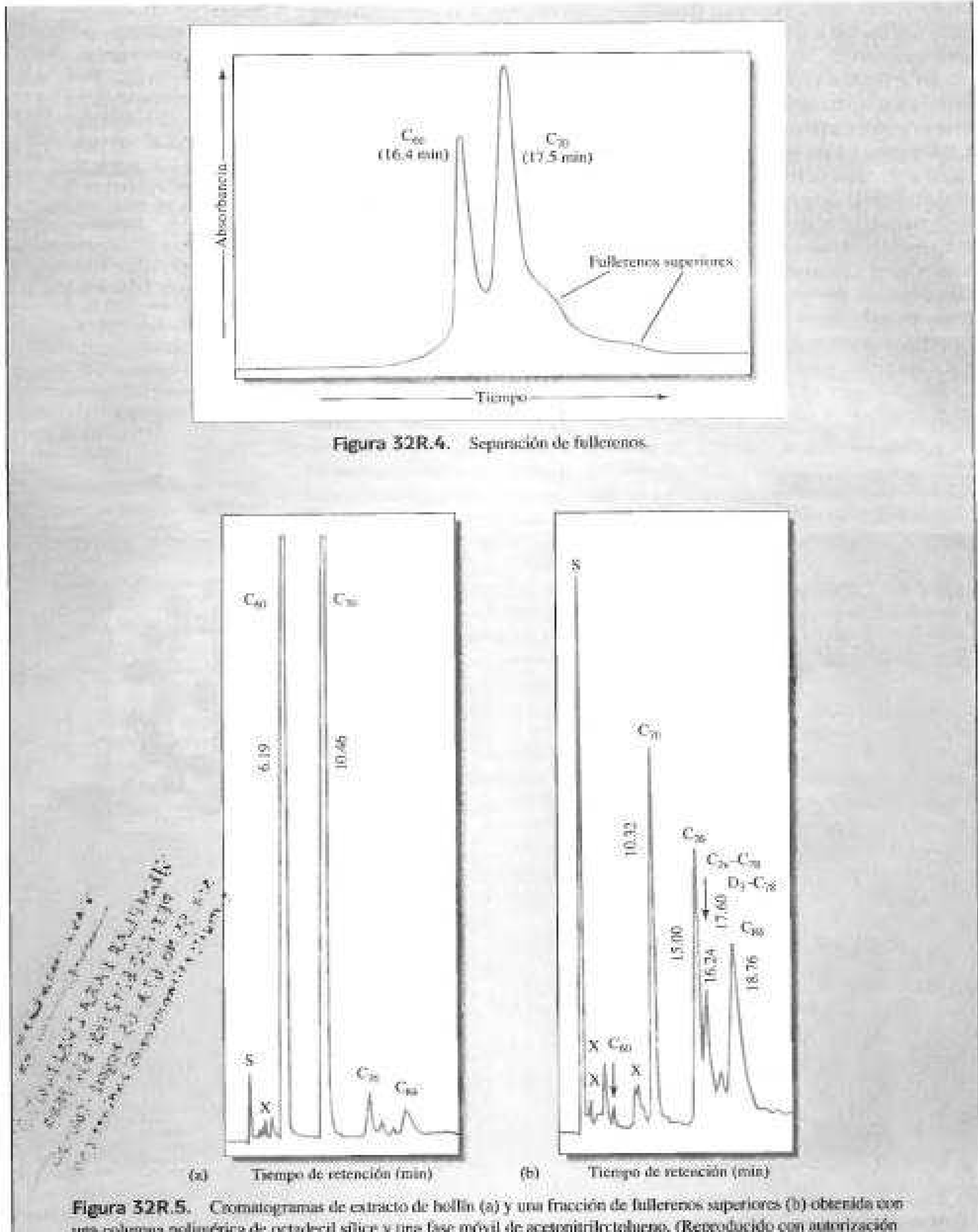


Figura 32R.4. Separación de fullerenos.

Figura 32R.5. Cromatogramas de extracto de hollín (a) y una fracción de fullerenos superiores (b) obtenida con una columna polimérica de octadecil sílice y una fase móvil de acetonitrilo-tolueno. (Reproducido con autorización de F. Diederich y R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *25*, 121. Copyright 1995 American Chemical Society.)

Advierta que la elución del C_{60} ocurre antes que la del C_{70} y los fullerenos superiores. Ello es contrario a lo que cabría esperar: la molécula más pequeña, C_{60}, debería retenerse con mayor fuerza que la C_{70} y los fullerenos superiores. Se ha propuesto que la interacción entre las moléculas del soluto y el gel ocurre en la superficie del propio gel, no en sus poros. El C_{70} y los fullerenos superiores tienen un área de superficie mayor que el C_{60}, de modo que se retienen con mayor fuerza sobre la superficie del gel y, por tanto, su elución ocurre tras la del C_{60}. Si se tiene un equipo automatizado, es posible usar este método de separación para preparar varios gramos de C_{60} con una pureza del 99.8% a partir de 5-10 g de una mezcla de C_{60} a C_{70}, en un periodo de 24 h. Luego, estas cantidades de C_{60} pueden usarse para preparar y estudiar la química y física de los derivados de esta interesante e inusual forma del carbono.

En los últimos años, se ha usado ampliamente la fase estacionaria enlazada de octadecil sílice en la separación de fullerenos por HPLC[14]. Se han utilizado polímeros y monómeros de dicha fase, con mayor selectividad que otras. En la Figura 32R.5, se muestra la separación preparativa de hollín y una fracción de fullerenos superiores con una columna de este tipo. Ésta se cuenta entre las primeras separaciones de los fullerenos superiores. Observe la excelente resolución, en comparación con la separación de exclusión molecular de la Figura 32R.4.

32F CROMATOGRAFÍA DE AFINIDAD

La cromatografía de afinidad consiste en enlazar de manera covalente un reactivo, llamado **ligando de afinidad**, a un soporte sólido[15]. Entre los ligandos de afinidad usuales se encuentran los anticuerpos, inhibidores enzimáticos u otras moléculas que se enlazan de manera reversible y selectiva a las moléculas del analito en la muestra. Cuando ésta pasa por la columna, se retienen sólo las moléculas que se enlazan de manera selectiva con el ligando de afinidad. Las moléculas no enlazadas pasan por la columna arrastradas por la fase móvil. Después de retirar las moléculas no deseadas, es posible la elución de los analitos retenidos, al cambiar las condiciones de la fase móvil.

La fase estacionaria de la cromatografía de afinidad es un sólido, como la agarosa, o un lecho de vidrio poroso, en el cual se inmoviliza el ligando de afinidad. La fase móvil de la cromatografía por afinidad tiene dos funciones distintas. En primer término, debe favorecer el enlace fuerte de las moléculas del analito con el ligando. En segundo lugar, una vez retiradas las especies no deseadas, la fase móvil debe debilitar o eliminar la interacción analito-ligando, de modo que sea posible la elución del analito. Es frecuente que se utilicen cambios de pH o fuerza iónica para modificar las condiciones de elución en las dos etapas del proceso.

La cromatografía de afinidad tiene la ventaja principal de su extraordinaria especificidad. Su uso principal es el aislamiento rápido de biomoléculas en trabajos preparativos.

32G CROMATOGRAFÍA QUIRAL

En los últimos años, se han logrado enormes avances en la separación de compuestos que son imágenes especulares uno del otro no superponibles, los llamados **compuestos quirales**. Estas imágenes especulares también se denominan **enantiómeros**. Para estas separaciones se requieren fases estacionarias quirales o aditivos qui-

[14] K. Jinno, H. Ohta y Y. Saito, en *Separation of Fullerenes by Liquid Chromatography*, K. Jinno (ed.), Capítulo 3. Londres: Royal Society of Chemistry, 1999.
[15] Véanse detalles de la cromatografía por afinidad en R. R. Walton, *Anal. Chem.*, **1985**, 57, 1097A; *Handbook of Affinity Chromatography*, T. Kline (ed.). Nueva York. Dekker, 1993; *Analytical Affinity Chromatography*, I. M. Chaiken (ed.). Boca Raton, FL: CRC Press, 1987.

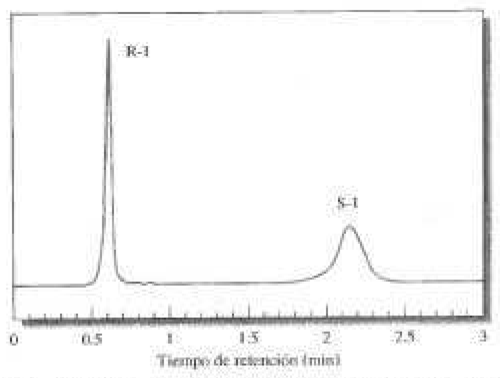


Figura 32.16. Cromatograma de una mezcla racémica de éster de *N*-(1-Naftil)leucina **1** sobre una fase estacionaria quiral de dinitrobenceno-leucina. Se observa la separación amplia entre los enantiómeros *R* y *S*. Columna: 4.6 × 50 mm; fase móvil, 2-propanol en hexano al 20%; velocidad de flujo, 1.2 ml/min; detector de UV a 254 nm. (Reproducido con autorización de L. H. Bluhm, Y. Wang y T. Li, *Anal. Chem.*, **2000**, *75*, 5201. Copyright 2000 American Chemical Society.)

rales de fase móvil[16]. La formación del complejo entre el agente de resolución quiral (fase estacionaria o aditivo) y uno de los dos isómeros preferentemente da lugar a la separación de los enantiómeros. El **agente de resolución quiral** debe ser de naturaleza quiral para que reconozca la naturaleza quiral del soluto.

Un **agente de resolución quiral** es un aditivo quiral de fase móvil o una fase estacionaria quiral que forma complejos de manera preferente con uno de los enantiómeros.

Las fases estacionarias quirales son las que han recibido más atención[17]. En este caso, un agente quiral se inmoviliza sobre la superficie de un soporte sólido. Los distintos modos de interacción posibles entre el agente de resolución quiral y el soluto son varios[18]. En uno de sus tipos, las interacciones se deben a fuerzas de atracción, como las existentes entre enlaces π, puentes de hidrógeno o dipolos. En otro tipo, el soluto puede encajar en las cavidades quirales de la fase estacionaria para formar complejos por inclusión. Independientemente del modo, la capacidad para separar estos compuestos estrechamente relacionados es de suma importancia en muchos campos. En la Figura 32.16 se muestra la separación de una mezcla racémica de un éster en una fase estacionaria quiral. Observe la excelente resolución de los enantiómeros *R* y *S*.



32H COMPARACIÓN DE LA CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN Y LA CROMATOGRAFÍA DE GASES

En la Tabla 32.3 se realiza una comparación entre la HPLC y la CG. Cuando son aplicables ambas, la CG posee las ventajas de su rapidez y sencillez de equipo. Por otra parte, la HPLC es aplicable a sustancias no volátiles (lo que abarca iones inor-

[16] *Chiral Separations: Applications and Technology*, S. Ahuja (ed.). Washington: American Chemical Society, 1996; S. Ahuja, *Chiral Separations by Chromatography*. Nueva York: Oxford University Press. 2000.
[17] Véase un análisis reciente de fases estacionarias quirales en D. W. Armstrong y B. Zhang, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 557A.
[18] Véase un análisis de las interacciones quirales en M. C. Ringo y C. E. Evans, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 315A.

TABLA 32.3
Comparación de la cromatografía líquida de alta resolución frente a la cromatografía de gas-líquido

Características de ambos métodos
- Efectivos, muy selectivos y de aplicación amplia
- Sólo se requiere una pequeña muestra
- Suelen ser no destructivos con la muestra
- De fácil adaptación al análisis cuantitativo

Ventajas de la HPLC
- Puede usarse con compuestos no volátiles ni termoestables
- Aplicable en general a iones inorgánicos

Ventajas de la CG
- Equipo sencillo y de bajo costo
- Rapidez
- Resolución no igualable (con columnas capilares)
- Es fácil establecer la interfase con la espectrometría de masas

gánicos) y compuestos no termoestables, a diferencia de la cromatografía de gas-líquido. Es frecuente que estos métodos sean complementarios.


Resumen de hoja de cálculo El Capítulo 15 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* comienza con ejercicios sobre la resolución de los picos gaussianos solapados. El cromatograma solapado, que es la respuesta, se modela como la suma de curvas gaussianas. Se elaboran estimaciones iniciales de los parámetros del modelo. El programa Excel calcula los residuales, la diferencia entre la respuesta y el modelo, y la suma de los cuadrados de los residuales. Después, se usa la función Solver de Excel para minimizar la suma de los cuadrados de los residuales, mostrando al mismo tiempo los resultados de cada iteración.

TAREA EN LA RED

Navegue a **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, elija Web Works y localice la sección del Capítulo 32. Encuentre el vínculo con la revista *LC-GC*. En la página de inicio de la revista, busque artículos sobre la LC/MS. Encuentre un artículo, escrito en el año 2001, en el que se comparan los analizadores de masas para aplicaciones de LC/MS. ¿Cuáles son las fuentes de ionización más usadas en la LC/MS? Describa las diferencias en el intervalo y resolución de masas entre los analizadores de masas de cuadrupolo, tiempo-de-vuelo y de trampa de iones (transformada de Fourier). ¿Acaso existen diferencias entre esos tres analizadores en cuanto a los análisis cualitativos y cuantitativos?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

32.1. Enumere los tipos de sustancias a los que son más aplicables los métodos siguientes de cromatografía:
- *(a) gas-líquido
- (b) de reparto líquida
- *(c) intercambio de iones
- (d) adsorción líquida
- *(e) permeación en gel
- (f) filtración en gel
- *(g) gas-sólido

32.2. Defina
*(a) elución isocrática.
(b) elución en gradiente.
*(c) inyección con parada de flujo.
(d) empaquetamiento de fase reversa.
*(e) empaquetamiento de fase normal.
(f) cromatografía de pares de iones.
*(g) cromatografía iónica.
(h) columna supresora de eluyente.
*(i) filtración en gel.
(j) permeación en gel.

32.3. Indique el orden en el que ocurriría la elución de los compuestos siguientes en una columna de HPLC que contenga un empaquetamiento de fase reversa:
*(a) benceno, dietil éter, *n*-hexano
(b) acetona, dicloroetano, acetamida

32.4. Indique el orden de elución de los compuestos siguientes en una columna de HPLC con empaquetamiento de fase normal:
*(a) acetato de etilo, ácido acético, dimetilamina
(b) propileno, hexano, benceno, diclorobenceno

***32.5.** Describa la diferencia fundamental entre la cromatografía de adsorción y la de reparto.

32.6. Describa la diferencia fundamental entre la cromatografía de intercambio iónico y la de exclusión molecular.

***32.7.** Describa la diferencia entre la cromatografía de filtración en gel y la de permeación en gel.

32.8. ¿Qué tipos de especies se separan con HPLC y no con GC?

***32.9.** Describa los diversos tipos de bombas usadas en la cromatografía líquida de alta resolución. ¿Cuáles son las ventajas y desventajas de cada uno?

32.10. Describa las diferencias entre la cromatografía iónica de columna sencilla y la de columna supresora.

***32.11.** La espectrometría de masas es un sistema de detección muy flexible en la cromatografía de gases. Sin embargo, lograr la interfase de un sistema de HPLC con un espectrómetro de masas es una tarea mucho más difícil. Describa las razones principales de que sea más problemática dicha combinación que la de la GC con la espectrometría de masas.

32.12. ¿Qué detectores de GC incluidos en la Tabla 31.1 son adecuados para la HPLC? ¿Por qué algunos no lo son?

***32.13.** El detector ideal para la GC se describe en la Sección 31A.4. ¿Cuáles de las ocho características allí mencionadas son aplicables a los detectores de HPLC? ¿Qué características se tendrían que añadir para describir el detector de HPLC ideal?

32.14. Aunque la temperatura no tiene la influencia en las separaciones con HPLC que tiene en las separaciones con GC, su función no deja de ser importante. Analice cómo y por qué influiría la temperatura en las separaciones siguientes o no lo haría:
(a) una separación por cromatografía en fase reversa de una mezcla de esteroides
(b) una separación por cromatografía de adsorción de una mezcla de isómeros estrechamente relacionados

***32.15.** Los componentes de una separación con HPLC tienen tiempos de retención que difieren en 15 s. El primer pico eluye a 9.0 min y la anchura de los picos es casi igual. El tiempo muerto t_M es de 65 s. Use una hoja de cálculo para determinar el número mínimo de platos teóricos necesarios para lograr los siguientes valores de resolución R_s: 0.50, 0.75, 0.90, 1.0, 1.10, 1.25, 1.50, 1.75, 2.0 y 2.5. ¿Cómo cambiarían los resultados si el pico 2 tuviera el doble de anchura que el pico 1?

32.16. Se desarrolla un método de HPLC para la separación y determinación del ibuprofeno en muestras de plasma de rata, como parte de un estudio del metabolismo del fármaco en animales de laboratorio. Se obtienen cromatogramas de varios patrones y los resultados siguientes:

Concentración de ibuprofeno (μg/mL)	Área relativa del pico
0.5	5.0
1.0	10.1
2.0	17.2
3.0	19.8
6.0	39.7
8.0	57.3
10.0	66.9
15.0	95.3

Después, se administra una muestra de 10 mg/kg de ibuprofeno por vía oral a una rata de laboratorio. Se obtienen muestras de sangre a intervalos diversos, tras la administración del fármaco, y se los somete a análisis con la HPLC. Los resultados son los siguientes:

Tiempo (h)	Área del pico
0	0
0.5	91.3
1.0	80.2
1.5	52.1
2.0	38.5
3.0	24.2
4.0	21.2
6.0	18.5
8.0	15.2

Encuentre la concentración de ibuprofeno en el plasma sanguíneo para cada uno de los tiempos indicados y elabore una gráfica de la concentra-

ción frente al tiempo. En base a porcentaje, ¿durante qué periodo de 30 min (primero, segundo, tercero, etc.) se pierde más ibuprofeno?

32.17. Problema desafío. Suponga, para simplificar el análisis, que la altura de plato en HPLC H puede estar dada por la Ecuación 30.27 como sigue:

$$H = \frac{B}{u} + C_S u + C_M u = \frac{B}{u} + Cu$$

donde $C = C_S + C_M$.

(a) Aplique el cálculo para encontrar el valor mínimo de H y demuestre que la velocidad óptima $u_{ópt}$ puede expresarse como

$$u_{ópt} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

(b) Demuestre que esto lleva a una altura de plato mínima $H_{mín}$ dada por

$$H_{mín} = 2\sqrt{BC}$$

(c) En ciertas condiciones de cromatografía, C_S es insignificante en comparación con C_M. En el caso de columnas de CL empaquetadas, C_M viene dada por

$$C_M = \frac{\omega d_p^2}{D_M}$$

donde ω es una constante sin dimensiones, d_p es el tamaño de partículas del empaquetamiento de la columna, y D_M es el coeficiente de difusión en la fase móvil. El coeficiente B puede expresarse como

$$B = 2\gamma D_M$$

donde γ también es una constante sin dimensiones. Exprese $u_{ópt}$ y $H_{mín}$ con base en D_M, d_p y las constantes sin dimensiones γ y ω.

(d) Si las constantes adimensionales son del orden de la unidad, demuestre que $u_{ópt}$ y $H_{mín}$ pueden expresarse como

$$u_{ópt} = \frac{D_M}{d_p} \quad \text{y} \quad H_{mín} = d_p$$

(e) En las condiciones del párrafo (d), ¿cómo podría reducirse en un tercio la altura de plato? ¿Qué ocurriría con la velocidad óptima en esas condiciones? ¿Qué pasaría con el número de platos teóricos N, con la misma longitud de columna?

(f) En las condiciones del párrafo (e), ¿cómo mantendría el mismo número de platos teóricos al mismo tiempo que reduce la altura de plato en un tercio?

(g) El análisis precedente supone que hay ensanchamiento de banda dentro de la columna. Enumere dos fuentes de ensanchamiento de banda fuera de la columna que también contribuirían a la anchura global de los picos en LC.

CAPÍTULO 33

Métodos de separación diversos

La electroforesis capilar (CE) ha asumido un papel cada día más importante en la identificación forense del ADN. En el desastre del Worl Trade Center, los materiales recogidos en el lugar fueron enviados por camiones y barcas al terraplén de Fresh Kills en el centro de Staten Island. Los restos humanos fueron entonces separados y sometidos a la prueba de ADN. La electroforesis capilar a menudo fue el instrumento elegido para el proceso de identificación. La CE es particularmente útil cuando sólo se dispone de pequeñas cantidades de muestra y cuando ésta puede haberse degradado con el tiempo. La CE se ha utilizado para identificar ADN en huesos, sangre, semen, saliva y cabello.

Este capítulo describe varios métodos de separación que no son fáciles de clasificar, entre ellos la cromatografía de fluidos supercríticos, la cromatografía en papel, la electroforesis capilar, la electrocromatografía capilar y el fraccionamiento campo-flujo. El uso de la CE para la secuenciación de ADN es tema de un recuadro incluido en la sección de este capítulo sobre electroforesis.



En este capítulo exponemos varios métodos adicionales para realizar separaciones analíticas: cromatografía de fluidos supercríticos, cromatografía de capa fina y en papel, electroforesis capilar, electrocromatografía capilar y fraccionamiento campo-flujo.

33A CROMATOGRAFÍA DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

La cromatografía de fluidos supercríticos (SFC), en la que la fase móvil es un fluido supercrítico, es un híbrido de la cromatografía de líquidos y de gases que combina algunas de las mejores características de cada una. Para ciertas aplicaciones, parece ser claramente superior tanto a la cromatografía de gas-líquido como a la cromatografía líquida de alta resolución[1].

Fluido supercrítico es el estado físico de una sustancia que se mantiene por encima de su temperatura crítica.

33A.1. Propiedades importantes de los fluidos supercríticos

Un **fluido supercrítico** se forma siempre que una sustancia se calienta por encima de su **temperatura crítica**. Por encima de la temperatura crítica, una sustancia ya no puede ser condensada en forma líquida por la simple aplicación de presión. Por

La **temperatura crítica** es aquella por encima de la cual una sustancia no puede ser licuada.

[1] T. L. Chester y J. D. Pinkston, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 2801; T. L. Chester y J. D. Pinkston, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 129R; T. L. Chester, J. D. Pinkston y D. B. Raynie, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 301R; K. Anton y C. Berger (eds.), *Supercritical Fluid Chromatography with Packed Columns. Techniques and Applications*. Nueva York: Dekker, 1998; M. Caude y D. Thiebaut (eds.), *Practical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*. Amsterdam: Harwood, 2000.

TABLA 33.1
Comparación de propiedades de fluidos supercríticos, líquidos y gases*

Propiedad	Gas (STP)	Fluido supercrítico	Líquido
Densidad, g/cm^3	$(0.6\text{-}2) \times 10^{-3}$	0.2-0.5	0.6-2
Coeficiente de difusión, cm^2/s	$(1\text{-}4) \times 10^{-1}$	$10^{-3}\text{-}10^{-4}$	$(0.2\text{-}2) \times 10^{-5}$
Viscosidad, g cm^{-1} s^{-1}	$(1\text{-}3) \times 10^{-4}$	$(1\text{-}3) \times 10^{-4}$	$(0.2\text{-}3) \times 10^{-2}$

* Se muestra sólo el orden de magnitud de todos los datos.

ejemplo, el dióxido de carbono es un fluido supercrítico a temperaturas por encima de 31 °C. En este estado, las moléculas del dióxido de carbono actúan independientemente unas de otras, tal como ocurre en un gas.

▶ La densidad de un fluido supercrítico es entre 200 y 400 veces la de su estado gaseoso y es casi tan densa como la de su estado líquido.

Como muestran los datos de la Tabla 33.1, las propiedades físicas de un fluido supercrítico pueden ser notablemente diferentes de sus propiedades en estado líquido o gaseoso. Por ejemplo, la densidad de un fluido supercrítico es normalmente entre 200 y 400 veces mayor que la del gas correspondiente y se aproxima a la de la sustancia en su estado líquido. Las propiedades comparadas en la Tabla 33.1 son las que revisten importancia en cromatografía de gases, líquidos y de fluidos supercríticos.

▶ Los fluidos supercríticos tienden a disolver grandes moléculas no volátiles.

Una propiedad de los fluidos supercríticos que es importante y se relaciona con sus altas densidades (0.2 a 0.5 g/cm^3) es su capacidad para disolver grandes moléculas no volátiles. Por ejemplo, el dióxido de carbono supercrítico disuelve fácilmente *n*-alkanos que contienen entre 5 y 22 átomos de carbono, di-*n*-alquilftalatos en los que los grupos alquilo contienen de 4 a 16 átomos de carbono, y varios hidrocarburos aromáticos policíclicos formados por varios anillos[2].

Las temperaturas críticas para los fluidos que se usan en cromatografía varían mucho, de unos 30 °C a más de 200 °C. En cromatografía son convenientes las temperaturas críticas más bajas desde varios puntos de vista. Por esta razón, gran parte del trabajo realizado hasta hoy se ha concretado en los fluidos supercríticos que muestra la Tabla 33.2. Observe que esas temperaturas y las presiones a dichas temperaturas están dentro de las condiciones de operación habituales en la cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC).

33A.2. Variables instrumentales y operativas

Los instrumentos para la cromatografía de fluidos supercríticos son similares en diseño a los cromatógrafos de líquidos de alta resolución, con la salvedad de que en

TABLA 33.2
Propiedades de algunos fluidos supercríticos

Fluido	Temperatura crítica (°C)	Presión crítica (atm)	Densidad en el punto crítico (g/mL)	Densidad 400 atm (g/mL)
CO_2	31.3	72.9	0.47	0.96
N_2O	36.5	71.7	0.45	0.94
NH_3	132.5	112.5	0.24	0.40
n-Butano	152.0	37.5	0.23	0.50

Reproducido con autorización de M. L. Lee y K. E. Markides, *Science*, **1987**, *235*, 1345. Copyright 1987 American Association for the Advancement of Science. Datos tomados de *Matheson Gas Data Book and CRC Handbook of Chemistry and Physics*.

[2] Ciertos procesos industriales importantes se basan en la alta solubilidad de las especies orgánicas en el dióxido de carbono supercrítico. Por ejemplo, este medio se ha empleado para extraer cafeína de los granos de café para producir el café descafeinado, o para extraer nicotina del tabaco de los cigarrillos.

la SFC se incluyen dispositivos para controlar y medir la presión de la columna. Hubo varios fabricantes que empezaron a ofrecer aparatos para cromatografía de fluidos supercríticos a mediados de la década de 1980[3].

◀ La elución en gradiente puede lograrse en SFC modificando sistemáticamente la presión de la columna o la densidad del fluido supercrítico.

El efecto de la presión

La densidad de un fluido supercrítico se incrementa de forma rápida y no lineal al aumentar la presión. Los incrementos de densidad modifican también los factores de retención (k) y así también los tiempos de elución. Por ejemplo, se sabe que el tiempo de elución del hexadecano disminuye de 25 a 5 minutos cuando la presión del dióxido de carbono se eleva de 70 a 90 atm. Es posible lograr un efecto similar al de la programación de la temperatura en cromatografía de gases y al de la elución en gradiente en HPLC, incrementando linealmente la presión de la columna o regulando la presión para obtener incrementos lineales en la densidad. La Figura 33.1 ilustra la mejora que se obtiene en los cromatogramas al programar la presión. La descompresión de los fluidos a medida que éstos viajan a través de la columna puede dar lugar a cambios de temperatura que afectan a las separaciones y a las medidas termodinámicas.

◀ Se pueden usar columnas muy largas en SFC porque la viscosidad de los fluidos supercríticos es muy baja.

Columnas

En cromatografía de fluidos supercríticos se usan tanto columnas empaquetadas como columnas tubulares abiertas. Las columnas empaquetadas pueden proveer más platos teóricos y permiten manejar volúmenes de muestras más grandes que las columnas tubulares abiertas. Dada la baja viscosidad de los medios supercríticos, las columnas pueden ser mucho más largas que las utilizadas en cromatografía de líquidos, siendo comunes longitudes de columna de 10 a 20 m con diámetros interiores

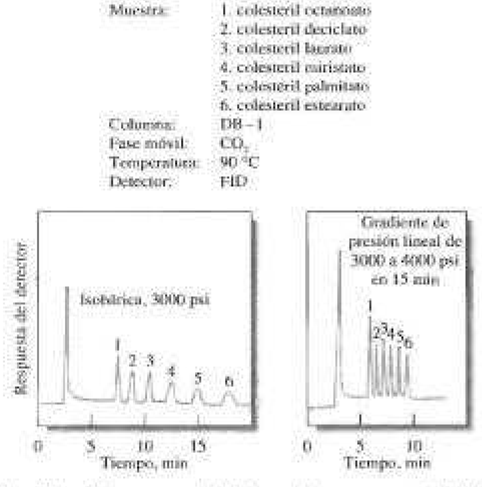


Figura 33.1. Efecto de la programación de la presión en cromatografía de fluidos supercríticos. Observe la brevedad del tiempo para el cromatograma de gradiente de presión que aparece a la derecha, comparado con el cromatograma isobárico de la izquierda. (Cortesía de Brownlee Labs, Santa Clara, CA.)

[3] Para descripciones de varios instrumentos comerciales de SFC, véanse F. Wach, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 369A; B. Erikson, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 683A.

de 50 o 100 μm. En separaciones difíciles se han empleado columnas de 60 m de longitud o más. Con columnas empaquetadas se pueden superar ampliamente los 100 000 platos. Las columnas tubulares abiertas son similares a las columnas tubulares abiertas de sílice fundida (FSOT) descritas en la página 971.

Muchos de los recubrimientos de columna que se usan en cromatografía de líquidos se han aplicado también a la cromatografía de fluidos supercríticos. Típicamente se trata de polisiloxanos (véase la Sección 31B.3) que están químicamente unidos a la superficie de partículas de sílice o a la pared interna de sílice de tubos capilares. El espesor de película va de 0.05 a 0.4 μm.

Fases móviles

La fase móvil más ampliamente utilizada para la cromatografía de fluidos supercríticos es el dióxido de carbono. Es un excelente disolvente para diversas moléculas orgánicas no polares. Además, transmite en el ultravioleta y es inodoro, no tóxico, fácilmente asequible y de coste muy inferior al de otros disolventes para cromatografía. Su temperatura crítica (31 °C) y su presión en la temperatura crítica (73 atm) permiten una amplia selección de temperaturas y presiones sin exceder los límites operativos de los equipos modernos de cromatografía de líquidos de alta resolución. En algunas aplicaciones se introducen modificadores orgánicos polares, como el metanol, en pequeñas concentraciones (≈1%) a fin de modificar los valores alfa de los analitos.

Otras sustancias han sido utilizadas como fases móviles en la cromatografía supercrítica, entre ellas etano, pentano, diclorodifluorometano, éter dietílico y tetrahidrofurano.

Detectores

Una ventaja importante de la cromatografía de fluidos supercríticos es que los detectores sensibles y universales de la cromatografía de gas-líquido son también aplicables a esta técnica. Por ejemplo, el cómodo detector de ionización de llama para cromatografía de gas-líquido puede aplicarse permitiendo simplemente que el portador supercrítico se expanda a través de un restrictor y llegue a la llama de aire e hidrógeno donde los iones formados a partir de los analitos son recogidos en electrodos polarizados y hacen que se produzca una corriente eléctrica.

33A.3. La cromatografía de fluidos supercríticos frente a otros métodos en columna

La información de la Tabla 33.1 y otros datos revelan que varias de las propiedades físicas de los fluidos supercríticos están en un punto intermedio entre las propiedades de los gases y las de los líquidos. En consecuencia, este nuevo tipo de cromatografía combina algunas características de la cromatografía de líquidos y la de gases. Así, como en esta última, la cromatografía de fluidos supercríticos es intrínsecamente más rápida que la cromatografía de líquidos, debido a la menor viscosidad y la más alta velocidad de difusión de la fase móvil. No obstante, la alta difusividad conduce a un ensanchamiento de banda longitudinal, lo cual es un factor importante en la cromatografía de gases, pero no en la de líquidos. Así, las difusividades y viscosidades intermedias de los fluidos supercríticos dan lugar a separaciones más rápidas que las que se consiguen con la cromatografía de líquidos, acompañadas de un ensanchamiento de las zonas menor que el observado en la cromatografía de gases.

La Figura 33.2 muestra gráficas de alturas de plato H en función de la velocidad lineal media $\bar{u}$ en cm/s para cromatografía de líquidos de alta resolución y cromatografía de fluidos supercríticos. En ambos casos el soluto fue pireno y la fase esta-

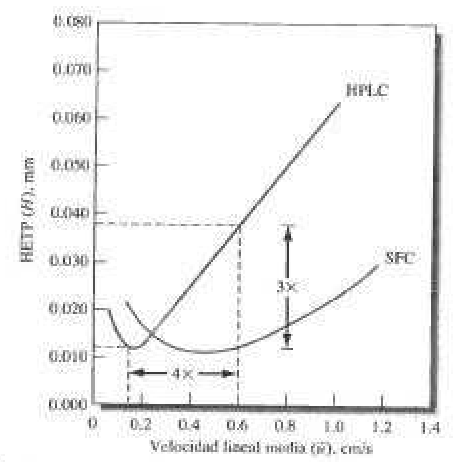
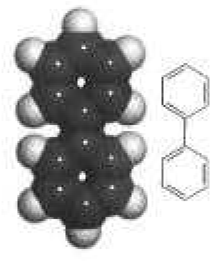


Figura 33.2. Características de funcionamiento de una columna ODS de 5 μm cuando la elución se realiza con una fase móvil convencional (HPLC) y SFC con dióxido de carbono supercrítico. (Tomado de D. R. Gere, *Application Note 800-3*, Hewlett-Packard Corp., Palo Alto, CA, 1983.)



Modelo molecular y estructura del bifenilo, un hidrocarburo aromático peligroso. Se usa como intermediario en la producción de emulsificadores, abrillantadores, plásticos y muchos otros compuestos. El bifenilo se ha empleado como medio para la transferencia de calor en fluidos calentados, como portador de pigmentos para textiles y papel de copiar, y como disolvente en preparados farmacéuticos. El papel impregnado con bifenilo se usa en el empaquetado de frutos cítricos para protegerlos de daños causados por hongos. La exposición a esta sustancia aun por breve tiempo causa irritación en ojos y piel, y efectos tóxicos en el hígado, los riñones y el sistema nervioso. La exposición a largo plazo causa daños en los riñones en animales de laboratorio y puede afectar al sistema nervioso central de los humanos.

cionaria fue una fase reversa de octadecilsilano mantenida a 40 °C. La fase móvil para la HPLC fue acetonitrilo y agua, mientras que para la SFC la fase móvil fue dióxido de carbono. Estas condiciones produjeron más o menos el mismo factor de retención (k) para ambas fases móviles. Observe que la altura mínima de plato se produjo con una velocidad de flujo de 0.13 cm/s en HPLC y de 0.40 cm/s con la SFC. La consecuencia de esta diferencia se muestra en la Figura 33.3, donde esas mismas condiciones se usan para la separación de pireno a partir de bifenilo. Observe que la separación con HPLC requirió más del doble de tiempo que la separación con la SFC.

A pesar de sus ventajas, la SFC no ha gozado de amplia aceptación a causa de la complejidad y coste de su instrumentación así como la falta de aplicaciones a las cuales aporte una información única. Sin embargo, la SFC sigue llenando un hueco importante en el mundo de las separaciones y proporciona un vínculo significativo entre la HPLC y la cromatografía de gases.

◀ La SFC con detección de ionización de llama funciona muy bien con compuestos no volátiles o térmicamente inestables que no tienen cromóforos para su detección fotométrica.

33A.4. Aplicaciones

La cromatografía de fluidos supercríticos parece tener un lugar potencial en el espectro de los métodos cromatográficos de columna porque es aplicable a un tipo de compuestos que no son fácilmente manejables con la cromatografía de líquidos o la cromatografía de gas-líquido. Estos compuestos incluyen especies no volátiles o térmicamente inestables y que, además, no contienen grupos cromóforos que puedan usarse para la detección fotométrica. La separación de estos compuestos es posible por cromatografía de fluidos supercríticos a temperaturas por debajo de 100 °C; además, la detección se realiza con facilidad por medio del muy sensible detector de ionización de llama. También vale la pena comentar que las columnas supercríticas tienen la ventaja adicional de que son mucho más fáciles de acoplar a los espectrómetros de masas que las columnas cromatográficas de líquidos.

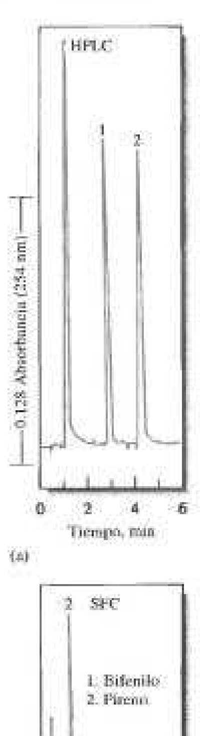




Figura 33.3. Separación de pireno y bifenilo por (a) HPLC y (b) SFC. (Reproducido con autorización de D. R. Gere, *Science*, **1983**, *222*, 255. Copyright 1983 American Association for the Advancement of Science.)

33B CROMATOGRAFÍA PLANA

Entre los métodos de cromatografía plana figuran la **cromatografía de capa fina** (TLC), la **cromatografía en papel** (PC) y la **electrocromatografía**. Cada uno de ellos utiliza una capa plana y relativamente fina de material que se sostiene por sí misma o se aplica como recubrimiento sobre una superficie de vidrio, plástico o metal. La fase móvil avanza a través de la fase estacionaria por capilaridad, ayudada en ocasiones por la acción de la gravedad o de un potencial eléctrico. A la cromatografía plana se la denominó en una época cromatografía bidimensional, aunque esa denominación ha llegado a significar hoy el acoplamiento de dos técnicas cromatográficas con diferentes mecanismos de separación.

Casi toda la cromatografía plana se basa actualmente en la técnica de capa fina, que es más rápida, tiene mejor resolución y resulta más sensible que su equivalente en papel. Esta sección está dedicada a los métodos de capa fina. La electrocromatografía capilar se describe en la Sección 33D.

33B.1. Alcance de la cromatografía de capa fina

Desde un punto de vista teórico, de tipos de fases estacionaria y móvil, y de sus aplicaciones, la cromatografía de líquidos y la de capa fina son notablemente similares. De hecho, las placas de capa fina pueden usarse con éxito para encontrar las condiciones óptimas para las separaciones por cromatografía de líquidos en columna. Las ventajas de aplicar este procedimiento son la rapidez y el bajo coste de los experimentos con capa fina. Algunos expertos en cromatografía han asumido la posición de que los experimentos de capa fina deben efectuarse siempre antes que los experimentos de columna.

La cromatografía de capa fina ha llegado a ser el caballo de batalla de la industria farmacéutica para la siempre importante determinación de la pureza de sus productos. También ha encontrado múltiples aplicaciones en los laboratorios clínicos y es la columna vertebral de muchos estudios bioquímicos y biológicos. Por último, alcanza un uso extensivo en los laboratorios industriales[4]. Como consecuencia de tal abundancia de áreas de aplicación, la TLC sigue siendo una técnica muy importante.

33B.2. Principios de cromatografía de capa fina

Las separaciones en capa fina típicas se realizan en una placa de vidrio recubierta con una capa adhesiva delgada de partículas finamente divididas; esta capa constituye la fase estacionaria. Las partículas son similares a las descritas en la exposición sobre cromatografía de adsorción, de reparto en fase normal y reversa, de intercambio iónico y de columna de exclusión molecular. Las fases móviles se asemejan también a las que se emplean en cromatografía de líquidos de alta resolución.

Preparación de placas de capa fina

Una placa de capa fina se prepara esparciendo una suspensión acuosa del sólido finamente molido, sobre la superficie limpia de una placa de vidrio o plástico, o de un portaobjetos de microscopio. Con frecuencia se incorpora un aglomerante a la suspensión acuosa para reforzar la adhesión de las partículas sólidas al vidrio y de unas con otras. Se deja entonces que la placa repose hasta que la capa se asiente y

[4] Dos monografías dedicadas a los principios y aplicaciones de la cromatografía de capa fina son: B. Fried y J. Sherma, *Thin Layer Chromatography*, 4.ª ed. Nueva York: Dekker, 1999; R. Hamilton y S. Hamilton, *Thin-Layer Chromatography*. Nueva York: Wiley, 1987. Para reseñas recientes, véanse J. Sherma, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 2653; J. Sherma, **2000**, *72*, 9R; C. F. Poole y S. K. Poole, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 27A.

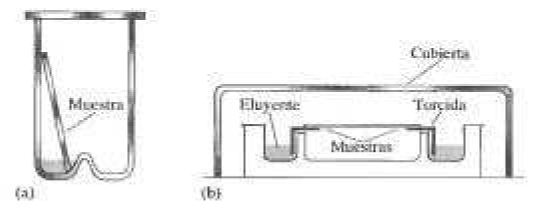


Figura 33.4. (a) Cámara de desarrollo de flujo ascendente. (b) Cámara de desarrollo de flujo horizontal en la que las muestras se colocan en ambos extremos de la placa y se desarrollan hacia la parte media, con lo cual se duplica el número de muestras posibles.

se adhiera firmemente a la superficie; para ciertos propósitos se puede calentar la placa en un horno durante varias horas. Algunas tiendas de materiales químicos ofrecen placas previamente recubiertas de diversos tipos.

Desarrollo de la placa

El **desarrollo de la placa** es el proceso en el cual una muestra es transportada a través de la fase estacionaria mediante una fase móvil. Es análogo a la elución en la cromatografía de líquidos. La forma más común de desarrollar una placa consiste en verter una gota de la muestra cerca de uno de los bordes de la placa (las dimensiones de la mayoría de las placas son 5 × 20 o 20 × 20 cm) y marcar su posición con un lápiz. Una vez que el disolvente de la muestra se ha evaporado, la placa se coloca en un recipiente cerrado, saturado con los vapores del disolvente de desarrollo, el eluyente. Un extremo de la placa se sumerge en el eluyente, teniendo cuidado de evitar el contacto directo entre la muestra y el disolvente (Figura 33.4). Cuando el eluyente ya ha recorrido la mitad o dos tercios de la longitud de la placa, se retira ésta del recipiente y se la deja secar. Entonces se determinan las posiciones de los componentes por distintas formas.

El proceso de localizar los analitos en una placa de capa fina recibe con frecuencia el nombre de **visualización** o **revelado**.

La Figura 33.5 ilustra la separación de aminoácidos en una mezcla mediante el desarrollo en dos direcciones **(cromatografía de capa fina bidimensional)**. La

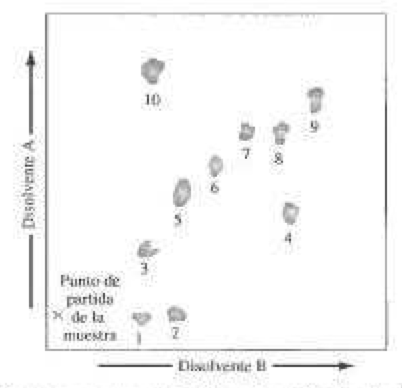


Figura 33.5. Cromatograma de capa fina bidimensional (gel de sílice) de algunos aminoácidos. disolvente A: tolueno/2-cloroetanol/piridina. Disolvente B: cloroformo/alcohol de bencilo/ácido acético. Aminoácidos: (1) ácido aspártico, (2) ácido glutámico, (3) serina, (4) β-alanina, (5) glicina, (6) alanina, (7) metionina, (8) valina, (9) isoleucina, (10) cisteína.

mezcla fue colocada en una esquina de una placa cuadrada, y ésta se desarrolló en la dirección ascendente con el disolvente A. Después se eliminó este disolvente por evaporación y se giró la placa 90 grados, tras lo cual se llevó a cabo un desarrollo ascendente con el disolvente B. Después de eliminar el disolvente, las posiciones de los aminoácidos fueron determinadas rociando la placa con ninhidrina, un reactivo que forma un producto entre rosado y morado al combinarse con aminoácidos. Las manchas fueron identificadas comparando sus posiciones con las de manchas patrón.

Localización de los analitos en la placa

Se emplean varios métodos para localizar los componentes de la muestra después de la separación. Dos métodos comunes que pueden aplicarse a la mayoría de las mezclas orgánicas consisten en rociar la muestra con una disolución de yodo o ácido sulfúrico, pues estas sustancias reaccionan con los compuestos orgánicos y dan lugar a productos oscuros. Hay varios reactivos específicos (como la ninhidrina) que son útiles también para localizar especies separadas.

Otro método de detección se basa en incorporar un material fluorescente a la fase estacionaria. Después del desarrollo, la placa es examinada bajo luz ultravioleta. Los componentes de la muestra inhiben la fluorescencia del material, de modo que toda la placa brilla, excepto en los lugares en donde se localizan los componentes de la muestra, no fluorescentes.

33B.3. Cromatografía en papel

Las separaciones por cromatografía en papel se realizan de la misma forma que las de placas de capa fina. Los papeles se fabrican con celulosa altamente purificada y un estricto control de la porosidad y el espesor. Esos papeles contienen suficiente agua adsorbida para que la fase estacionaria sea acuosa. Sin embargo, se pueden usar otros líquidos para desplazar el agua, con lo cual se obtiene una fase estacionaria de un tipo diferente. Por ejemplo, el papel tratado con aceite de silicona o de parafina permite efectuar la cromatografía en papel en fase reversa, en la que la fase móvil es un disolvente polar. También se ofrecen comercialmente papeles especiales que contienen un adsorbente o una resina de intercambio iónico, lo cual permite efectuar la cromatografía en papel de adsorción y de intercambio iónico.

33C ELECTROFORESIS CAPILAR[5]

Las separaciones por **electroforesis** se basan en las diferencias en la velocidad a la cual migran las especies cargadas en un campo eléctrico.

La **electroforesis** es un método de separación basado en las diferencias en la velocidad de migración de especies cargadas en un campo eléctrico cc aplicado. Esta técnica de separación para muestras de gran tamaño fue desarrollada inicialmente por el químico sueco Arne Tiselius en la década de 1930 para el estudio de las proteínas de suero; obtuvo el Premio Nobel de 1948 por su trabajo.

La electroforesis a escala macro se ha aplicado a diversos problemas de separación analítica difíciles: aniones y cationes inorgánicos, aminoácidos, catecolaminas,

[5] Para una exposición adicional de los principios, instrumentación y aplicaciones de la electroforesis capilar, véanse M. G. Khaledi (ed.), *High-Performance Capillary Electrophoresis: Theory, Techniques and Applications*. Nueva York: Wiley, 1998; P. Camilleri (ed.), *Capillary Electrophoresis: Theory and Practice*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1993; R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*. Nueva York: Academic Press, 2000.

fármacos, vitaminas, carbohidratos, péptidos, proteínas, ácidos nucleicos, nucleótidos, polinucleótidos y muchas otras especies. Una ventaja particular de la electroforesis es su capacidad única para separar macromoléculas cargadas que son de interés para bioquímicos, biólogos y químicos clínicos. Durante muchos años, la electroforesis ha sido el método más poderoso para la separación de proteínas (enzimas, hormonas, anticuerpos) y ácidos nucleicos (ADN, ARN), para lo cual ofrece una resolución sin igual[6].

Hasta la aparición de la electroforesis capilar, las separaciones electroforéticas no se realizaban en columnas, sino en un medio estabilizado plano, como un papel o un gel semisólido poroso. En esos medios se realizaron separaciones notables, pero la técnica era lenta, tediosa y requería mucha habilidad del operador. A principios de la década de 1980, los científicos empezaron a explorar la posibilidad de realizar las mismas separaciones en cantidades micro de muestra, en tubos capilares de sílice fundida. Sus resultados fueron prometedores en cuanto a resolución, velocidad y potencial de automatización. En consecuencia, la electroforesis capilar (CE) ha llegado a ser una herramienta importante para una gran variedad de problemas de separación analítica y es el único tipo de electroforesis que vamos a considerar.

33C.1. Instrumentación para la electroforesis capilar

◄ Los instrumentos para la electroforesis capilar son relativamente sencillos.

Como muestra la Figura 33.6, la instrumentación para la electroforesis capilar es sencilla[7]. En el caso más usual, se coloca un capilar de sílice fundida relleno de una disolución tampón, con un diámetro interior de 10 a 100 μm y de 40 a 100 cm de largo, uniendo dos depósitos de disolución tampón que contienen también electrodos de platino. La introducción de la muestra se realiza por un extremo y la detección en el otro. Se aplica un potencial de 5 a 30 kV cc a través de los dos electrodos. La polaridad de este alto voltaje puede ser la que indica la Figura 33.6 o puede invertirse para permitir la separación rápida de los aniones.

La introducción de la muestra se efectúa frecuentemente por inyección a presión, en la que un extremo del capilar se inserta en un recipiente que contiene la muestra. Entonces el recipiente es elevado brevemente por encima del nivel del capilar para obligar a la muestra a entrar al tubo. Otra opción consiste en aplicar vacío al extremo detector del tubo. La introducción se puede realizar también por medio del flujo electroosmótico que será descrito en la sección siguiente.

Dado que los analitos pasan a través de un punto común en la mayoría de los tipos de electroforesis capilar, los detectores son similares, en diseño y funcionamiento, a los descritos para la HPLC. La Tabla 33.3 muestra una lista de varios métodos de detección que han sido consignados para la electroforesis capilar. La segunda columna de la tabla muestra los límites de detección representativos para esos detectores.

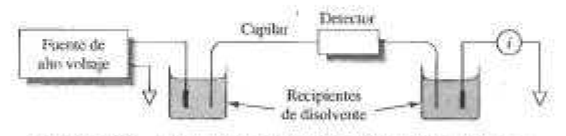


Figura 33.6. Diagrama de un sistema de electroforesis capilar de zona.

[6] Véanse S. Hu y N. J. Dovichi, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 2833; S. N. Krylov y N. J. Dovichi, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 111R.

[7] Para un repaso de los instrumentos de electroforesis capilar disponibles actualmente en el comercio, véase L. DeFrancesco, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 497A.

TABLA 33.3

Detectores para electroforesis capilar

Tipo de detector	Límite de detección representativo* (moles detectados)
Espectrometría	
Absorción[†]	1-1000
Fluorescencia	1-0.01
Lentes térmicas[†]	10
Raman[†]	1000
Quimicoluminiscencia[†]	1-0.0001
Espectrometría de masas	1-0.01
Electroquímico	
Conductividad[†]	100
Potenciometría[†]	1
Amperometría	0.1

Fuentes: B. Huang, J. J. Li, L. Zhang y J. K. Cheng, *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 2366; S. C. Beale, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 279R; S. N. Krylov y N. J. Dovichi, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 111R; S. Hu y N. J. Dovichi, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 2833.

* Los límites de detección citados han sido determinados con volúmenes de inyección que varían entre 18 pL y 10 nL.

[†] Límite de detección de masa calculado a partir del límite de detección de concentración, usando un volumen de inyección de 1 nL.

33C.2. Flujo electroosmótico

Una característica única de la electroforesis capilar es el **flujo electroosmótico**. Cuando se un aplica alto voltaje a través de un tubo capilar de sílice fundida que contiene una disolución tampón, se genera habitualmente un flujo electroosmótico en el que el disolvente migra hacia el cátodo. La velocidad de la migración puede ser considerable. Por ejemplo, se ha determinado que un tampón 50 mM a pH 8 fluye a través de un capilar de 50 cm hacia el cátodo a 5 cm/min aproximadamente cuando se aplica un potencial de 25 kV[8].

Como muestra la Figura 33.7, la causa del flujo electroosmótico es la doble capa eléctrica que se desarrolla en la interfase sílice/disolución. A valores de pH mayores de 3, la pared interna de un capilar de sílice se carga negativamente a causa de la ionización de los grupos silanol de la superficie (Si—OH). Los cationes del tam-

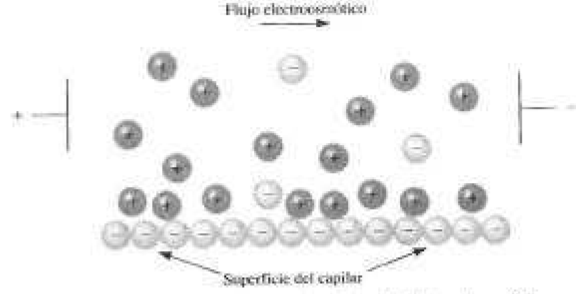


Figura 33.7. Distribución de cargas en una interfase de sílice/capilar y flujo electroosmótico resultante. (Tomado de A. G. Ewing, R. A. Wallingford y T. M. Olefirowicz, *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 298A.)

[8] J. D. Olechno, J. M. Y. Tso, J. Thayer y A. Wainright, *Amer. Lab.*, **1990**, *22*(17), 51.

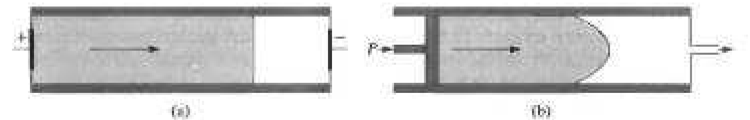


Figura 33.8. Perfiles de flujo de líquidos bajo (a) flujo electroosmótico y (b) flujo inducido por presión.

pón se congregan en una doble capa eléctrica adyacente a la superficie negativa del capilar de sílice. Los cationes de la parte exterior difusa de la doble capa son atraídos hacia el cátodo o electrodo negativo. Dado que estos cationes están solvatados, arrastran consigo el grueso de disolvente. Como muestra la Figura 33.8, puesto que el flujo se origina en las paredes del tubo, la electroósmosis da lugar a un flujo de la disolución con un perfil plano a través del tubo. Este perfil contrasta con el perfil laminar (parabólico) que se observa en el flujo impulsado por la presión que se emplea en HPLC. Dado que el perfil es esencialmente plano, el flujo electroosmótico no contribuye apreciablemente al ensanchamiento de banda, a diferencia de lo que ocurre con el flujo impulsado por la presión en la cromatografía de líquidos.

◄ El perfil del flujo electroosmótico es prácticamente plano, lo cual minimiza el ensanchamiento de banda.

La velocidad del flujo electroosmótico suele ser mayor que las velocidades de migración electroforéticas de los iones individuales y, en efecto, se convierte en la bomba de la fase móvil en la electroforesis capilar de zona. Aun cuando los analitos migran según sus cargas dentro del capilar, la velocidad de flujo electroosmótico generalmente es suficiente para arrastrar todas las especies positivas, neutras e incluso negativas, hacia el mismo extremo del capilar, de manera que todas pueden ser detectadas a su paso por un punto común (Figura 33.9). El **electroferograma** resultante tiene la apariencia de un cromatograma, pero con picos más estrechos.

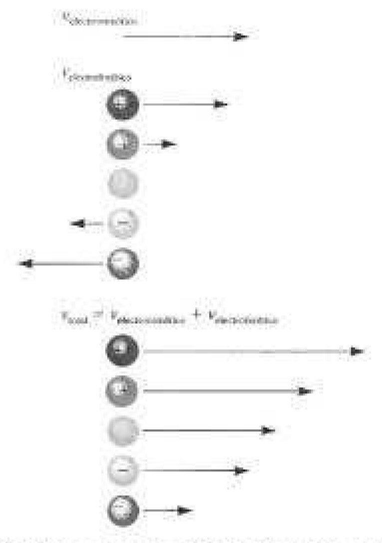


Figura 33.9. Velocidades en presencia de flujo electroosmótico. La longitud de la flecha que está junto al ion indica la magnitud de su velocidad; la dirección de la flecha muestra la dirección del movimiento. El electrodo negativo está a la derecha y el electrodo positivo a la izquierda de esta parte de la disolución.

La electroósmosis es a menudo deseable en ciertos tipos de electroforesis capilar, pero en otros no lo es. El flujo electroosmótico puede minimizarse recubriendo la pared interna del capilar con un reactivo, como el trimetilclorosilano, para eliminar los grupos silanol de la superficie.

33C.3. La base de las separaciones electroforéticas

La velocidad de migración v de un ion en un campo eléctrico se expresa mediante

$$v = \mu_e E = \mu_e \cdot \frac{V}{L} \tag{33.1}$$

La movilidad electroforética es la relación entre la velocidad de migración de un ion y el campo eléctrico aplicado.

donde E es la intensidad del campo eléctrico en voltios por centímetro, V es el voltaje aplicado, L es la longitud del tubo entre los electrodos, y μ_e es la **movilidad electroforética**, que es proporcional a la carga del ion e inversamente proporcional a la fuerza de retardo por fricción sobre el ion. La fuerza de retardo por fricción sobre un ion viene determinada por el tamaño y la forma del ion y por la viscosidad del medio.

Se ha demostrado que el número de platos N de una columna de electroforesis capilar se obtiene mediante

$$N = \frac{\mu_e V}{2D} \tag{33.2}$$

donde D es el coeficiente de difusión del soluto (cm^2/s). Dado que la resolución aumenta con el número de platos, es deseable usar voltajes aplicados altos para lograr separaciones de alta resolución. Observe que para la electroforesis, a diferencia de lo que ocurre en cromatografía, el número de platos no aumenta con la longitud de la columna.

Los números de platos típicos en la electroforesis capilar son de 100 000 a 200 000 a los voltajes aplicados habituales.

33C.4. Aplicaciones de la electroforesis capilar[9]

Las separaciones electroforéticas capilares se pueden realizar de varias formas llamadas modos. Éstos comprenden el **enfoque isoeléctrico**, la **isotacoforesis** y la **electroforesis capilar de zona** (CZE). Aquí consideraremos solamente los modos de electroforesis capilar de zona en los que la composición del tampón es constante en toda la región de la separación. El campo aplicado hace que cada uno de los componentes iónicos de la mezcla migre de acuerdo con su propia movilidad y se separen en zonas, que pueden estar resueltas por completo o pueden solaparse parcialmente. Las zonas resueltas en su totalidad tienen regiones de tampón entre sí. La situación es análoga a la cromatografía de elución en columna, en la que ciertas regiones de la fase móvil se localizan entre las zonas que contienen los analitos separados.

[9] Para una revisión de aplicaciones de la electroforesis capilar y la electrocromatografía, véanse D. R. Baker, *Capillary Electrophoresis: An Introduction*. Nueva York: Wiley, 1995; *Handbook of Capillary Electrophoresis*, 2.ª ed., J. P. Landers, Ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1997; R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*. Nueva York: Academic Press, 2000; S. N. Krylov y N. J. Dovichi, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 111R; S. Hu y N. J. Dovichi, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 2833.

Separación de iones pequeños

En la mayoría de las separaciones electroforéticas de iones pequeños, el menor tiempo de análisis se registra cuando los iones del analito se mueven en la misma dirección que el flujo electroosmótico. Así, para separaciones de cationes, las paredes del capilar no se someten a tratamiento alguno, y tanto el flujo electroosmótico como el movimiento de cationes se dirigen hacia el cátodo. Sin embargo, para la separación de aniones, el flujo electroosmótico se invierte habitualmente tratando las paredes del capilar con una sal de alquilamonio, como el bromuro de cetil trimetilamonio. Los iones amonio cargados positivamente son atraídos por la superficie de sílice cargada negativamente y, a su vez, crean una doble capa de disolución con carga negativa que es atraída por el ánodo, lo cual invierte el flujo electroosmótico.

En el pasado, el método más común de análisis de aniones pequeños era la cromatografía de intercambio iónico. Para los cationes, las técnicas preferidas eran la espectroscopia de absorción atómica y la espectroscopia de emisión de plasma acoplado inductivamente. Sin embargo, recientemente, los métodos de electroforesis capilar han empezado a competir con aquellos métodos tradicionales en el caso del análisis de iones pequeños. Se han reconocido varias razones importantes para la adopción de métodos electroforéticos: menor costo del equipo, menos requisitos en cuanto al tamaño de muestra, mucho mayor velocidad y mejor resolución.

◀ En la electroforesis capilar, las muestras pueden ser de unos cuantos nanolitros de volumen.

El costo inicial del equipo y el gasto de mantenimiento para la electroforesis es generalmente mucho más reducido que para la cromatografía iónica y la espectroscopia atómica. Así, los instrumentos de electroforesis comerciales se venden dentro de una gama de precios desde $10 000 a $65 000[10].

Los tamaños de muestra para electroforesis son del orden de nanolitros, mientras que para otros tipos de análisis de iones pequeños se requieren usualmente muestras de microlitros o más grandes. Así, los métodos electroforéticos son más sensibles que otros en términos de masa (aunque habitualmente no lo son en términos de concentración).

La Figura 33.10 ilustra la insuperable rapidez y resolución de las separaciones electroforéticas de aniones pequeños. En este caso, se separaron 30 aniones limpiamente en poco más de 3 minutos. Comúnmente, en este breve periodo de tiempo, sólo podría completarse una separación por intercambio iónico de tres o cuatro aniones. La Figura 33.11 ilustra también la celeridad con que pueden realizarse las separaciones. Aquí, se separaron 19 cationes en menos de 2 minutos.

Separación de especies moleculares

Se han separado y analizado por CZE una gran variedad de pequeños herbicidas sintéticos, plaguicidas y productos farmacéuticos que son iones o pueden derivarse para producir iones. La Figura 33.12 es ilustrativa de este tipo de aplicación; se separaron tres fármacos antiinflamatorios, que son derivados carboxílicos, en menos de 15 minutos.

Las proteínas, aminoácidos y carbohidratos también han sido separados en tiempos mínimos por CZE. En el caso de carbohidratos neutros, las separaciones van precedidas de la formación de complejos con borato cargados negativamente. La separación de mezclas proteicas se ilustra en la Figura 33.13. En el Recuadro 33.1 se comenta el uso de la electroforesis multicapilar para la secuenciación de ADN.

[10] Véase L. DeFrancesco, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 497A.

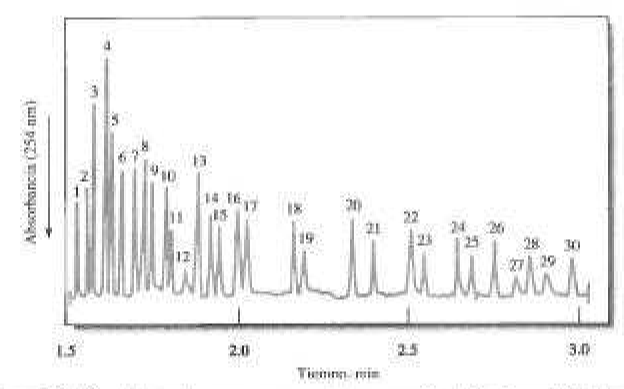


Figura 33.10. Electroferograma que muestra la separación de 30 aniones. Diámetro interno del capilar: 50 μm (sílice fundida). Detección: UV indirecta, 254 nm. Picos: 1 = tiosulfato (4 ppm), 2 = bromuro (4 ppm), 3 = cloruro (2 ppm), 4 = sulfato (4 ppm), 5 = nitrito (4 ppm), 6 = nitrato (4 ppm), 7 = molibdato (10 ppm), 8 = azida (4 ppm), 9 = tungstato (10 ppm), 10 = monofluorofosfato (4 ppm), 11 = clorato (4 ppm), 12 = citrato (2 ppm), 13 = fluoruro (1 ppm), 14 = formato (2 ppm), 15 = fosfato (4 ppm), 16 = fosfito (4 ppm), 17 = clorito (4 ppm), 18 = galactarato (5 ppm), 19 = carbonato (4 ppm), 20 = acetato (4 ppm), 21 = etanosulfonato (4 ppm), 22 = propionato (5 ppm), 23 = propanosulfonato (4 ppm), 24 = butirato (5 ppm), 25 = butanosulfonato (4 ppm), 26 = valerato (5 ppm), 27 = benzoato (4 ppm), 28 = *l*-glutamato (5 ppm), 29 = pentanosulfonato (4 ppm), 30 = *d*-gluconato (5 ppm). (Reproducido de W. A. Jones y P. Jandik, *J. Chromatogr.*, **1991**, *546*, 445, con autorización de Elsevier Science.)

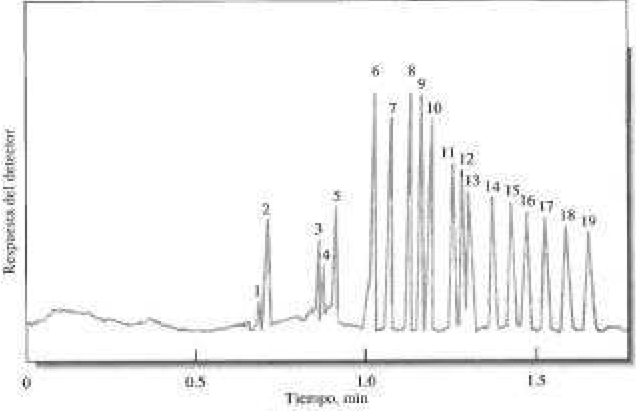


Figura 33.11. Separación de elementos alcalinos, alcalinotérreos y lantánidos. Capilar: 36.5 cm × 75 μm sílice fundida, + 30 kV. Inyección: hidrostática, 20 s a 10 cm. Detección: UV indirecta, 214 nm. Picos: 1 = rubidio (2 ppm), 2 = potasio (5 ppm), 3 = calcio (2 ppm), 4 = sodio (1 ppm), 5 = magnesio (1 ppm), 6 = litio (1 ppm), 7 = lantano (5 ppm), 8 = cerio (5 ppm), 9 = praseodimio (5 ppm), 10 = neodimio (5 ppm), 11 = samario (5 ppm), 12 = europio (5 ppm), 13 = gadolinio (5 ppm), 14 = terbio (5 ppm), 15 = disprosio (5 ppm), 16 = holmio (5 ppm), 17 = erbio (5 ppm), 18 = tulio (5 ppm), 19 = iterbio (5 ppm). (Tomado de P. Jandik, W. R. Jones, O. Weston y P. R. Brown, *LC-GC*, **1991**, *9*, 634. Con autorización.)

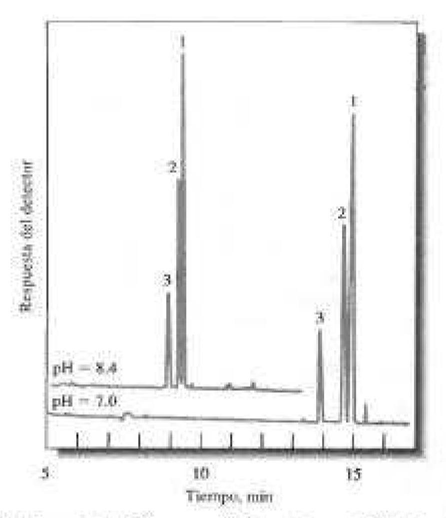
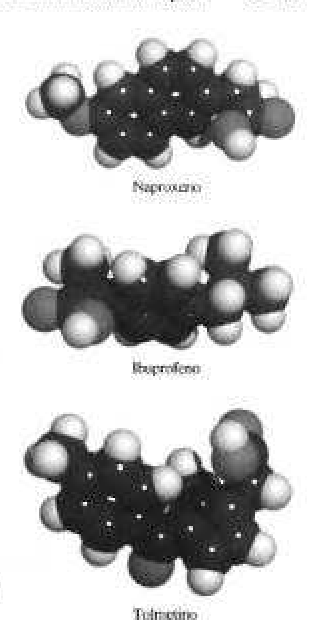


Figura 33.12. Separación de fármacos antiinflamatorios por CZE. Detección: UV a 215 nm. Analitos: (1) naproxeno, (2) ibuprofeno, (3) tolmetino. (Tomado de A. Wainright, *J. Microcolumn. Sep.*, **1990**, *2*, 166. Reproducido con autorización de John Wiley & Sons, Inc.)



Modelos moleculares de fármacos antiinflamatorios: naproxeno, ibuprofeno y tolmetino. Se cree que estos agentes antiinflamatorios no esteroides alivian el dolor inhibiendo la síntesis de las prostaglandinas, las cuales participan en la percepción del dolor y en la producción de fiebre e inflamación. El ibuprofeno se conoce también como Motrin, Advil y Nuprin. El naproxeno sódico es Aleve y el tolmetino es Tolectin. Todos se han usado para tratar los síntomas de la artritis y aliviar el dolor causado por gota, bursitis, tendinitis, luxaciones, torceduras y otras lesiones, así como cólicos menstruales. El ibuprofeno y el naproxeno pueden conseguirse fácilmente en los Estados Unidos.

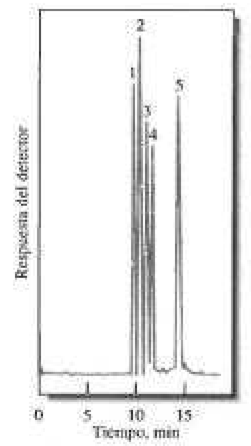


Figura 33.13. Separación por CZE de una mezcla de proteínas modelo. Condiciones: tampón a pH 2.7; detección de absorbancia a 214 nm; 22 kV, 10 μA. Identificación de picos en la tabla siguiente.

Proteínas modelo separadas a pH 2.7

Pico n.º	Proteínas	Peso molecular	Punto isoeléctrico, pH
1	Citocromo c	12 400	10.7
2	Lisozima	14 100	11.1
3	Tripsina	24 000	10.1
4	Tripsinógeno	23 700	8.7
5	Inhibidor de tripsina	20 100	4.5

RECUADRO 33.1

Electroforesis multicapilar en la secuenciación de ADN

Una de las metas importantes en el proyecto del genoma humano consiste en determinar el orden en que se presentan las cuatro bases, adenina (A), citosina (C), guanina (G) y timina (T), en las moléculas de ADN. La secuencia define el código genético de un individuo. La necesidad de hallar las secuencias de ADN ha propiciado el desarrollo de varios instrumentos analíticos nuevos. Entre estos enfoques, uno de los más atractivos es la electroforesis multicapilar[11]. En esta técnica se utilizan hasta 96 (tubos) capilares en paralelo. Los capilares están llenos de una matriz de separación, normalmente un gel de poliacrilamida lineal. El diámetro interior de los capilares es de 35 a 75 μm y de 30 a 60 cm de longitud.

Para hallar las secuencias, el ADN extraído de las células se fragmenta por varios métodos. Dependiendo de la base terminal de cada fragmento, se le enlaza uno u otro de cuatro marcadores fluorescentes. La muestra contiene muchos fragmentos de distintos tamaños, cada uno con su marcador fluorescente. Bajo la influencia del campo electroforético, los fragmentos de menor peso molecular se mueven más rápidamente y llegan al detector antes que los fragmentos de mayor peso molecular. La secuencia de ADN se determina según la secuencia de colores de los marcadores de los fragmentos eluidos. Se usa el láser como fuente de excitación de la fluorescencia de los marcadores. Se han descrito varias técnicas para la detección de la fluorescencia. En uno de los métodos se usa un sistema de exploración, de modo que el conjunto de capilares se mueve en relación con el láser de excitación y el sistema de detección de cuatro longitudes de onda. En el sistema de detección ilustrado en la Figura 33R.1, se enfoca un rayo láser sobre el conjunto de capilares por medio de una lente. La región iluminada por el láser se encauza hacia un detector CCD (véase la Sección 25A.4). El uso de filtros permite seleccionar las longitudes de onda para detectar los cuatro colores. Se ha publicado la separación simultánea de 11 fragmentos de ADN en 100 capilares[12]. Otros diseños incluyen sistemas de detección de flujo de envoltura y un detector que usa dos láseres de diodo para la excitación. La instrumentación comercial tiene precios que abarcan de \$85 000 a más de \$300 000[13]. Los avances futuros deberán incluir la miniaturización de estos dispositivos mediante la tecnología de laboratorio en un chip y mejoras en los sistemas de detección. Esos sistemas miniaturizados serán finalmente portátiles y podrán ser utilizados en el campo. La electroforesis capilar ha desempeñado un papel importante en la identificación de los restos del desastre ocurrido en el World Trade Center.

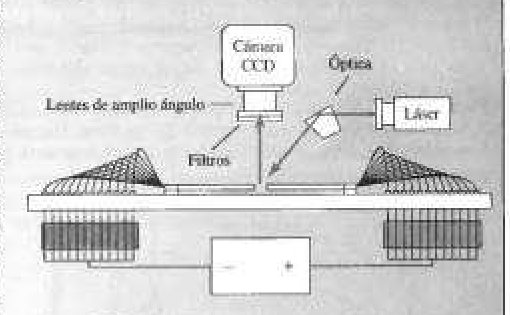


Figura 33R.1. Sistema de detección «on-column» de fluorescencia por láser para electroforesis multicapilar. Se enfoca un láser como una línea sobre el sistema de capilares en un ángulo de 45°. La fluorescencia se filtra y se detecta mediante una cámara CCD a través de unas lentes de amplio ángulo. (Reproducido con autorización de K. Ueno y E. S. Yeung, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 1424. Copyright 1994 American Chemical Society.)

Resumen de hoja de cálculo En el Capítulo 15 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, se usan datos de electroforesis capilar para determinar la movilidad de iones inorgánicos. Se comparan las medidas de los tiempos de llegada de iones al detector con la movilidad conocida del Na^+ para determinar sus movilidades. Los resultados de la electroforesis capilar se usan también para determinar los valores pK_a de varios ácidos orgánicos débiles. Por medio del análisis de regresión lineal se calculan los valores pK_a a partir de las medidas de los tiempos de llegada a diferentes valores pH del tampón.

[11] Para una revisión véase I. Kheterpal y R. A. Mathies, *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 31A.

[12] K. Ueno y E. S. Yeung, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 1424.

[13] Para una revisión de las secuencias comerciales, véase J. P. Smith y V. Hinson-Smith, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 327A.

33D ELECTROCROMATOGRAFÍA CAPILAR

La **electrocromatografía capilar** (CEC) es un híbrido de la HPLC y la electroforesis capilar que ofrece algunas de las mejores características de los dos métodos[14]. Igual que la HPLC, la CEC puede aplicarse a la separación de especies neutras. Sin embargo, como la CE, provee separaciones muy eficientes en microvolúmenes de disolución de muestra sin necesidad del sistema de bombeo a alta presión requerido en HPLC. En la CEC, la fase móvil es transportada a través de la fase estacionaria por el flujo electroosmótico. Como muestra la Figura 33.8, el bombeo electroosmótico produce un perfil plano, en lugar del perfil parabólico que se obtiene a partir del flujo inducido por presión. El perfil plano del bombeo osmótico da lugar a bandas estrechas y, por lo tanto, a una alta eficiencia de separación.

33D.1. Electrocromatografía en columna empaquetada

La electrocromatografía basada en columnas empaquetadas es la menos madura entre todas las técnicas de electroseparación. En este método, un disolvente polar suele ser impulsado por el flujo electroosmótico a través de un capilar relleno de un empaquetamiento de HPLC en fase reversa. Las separaciones dependen de la distribución de los analitos entre la fase móvil y la fase estacionaria líquida contenida en el empaquetamiento. La Figura 33.14 muestra un electrocromatograma típico para la separa-

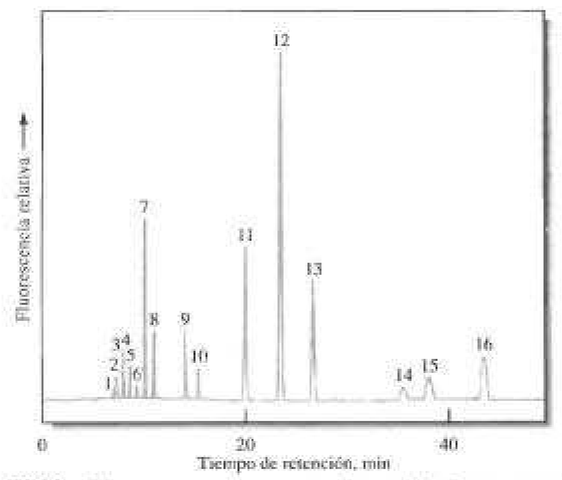


Figura 33.14. Electrocromatograma que muestra la separación electrocromatográfica de 16 PAHs ($\sim 10^{-6}$ a 10^{-8} M de cada compuesto). La identificación de los picos es la siguiente: (1) naftaleno, (2) acenaftileno, (3) acenafteno, (4) fluoreno, (5) fenantreno, (6) antraceno, (7) fluoranteno, (8) pireno, (9) benz[*a*]antraceno, (10) criseno, (11) benzo[*b*]fluoranteno, (12) benzo[*k*]fluoranteno, (13) benzo[*a*]pireno, (14) dibenz[*a,h*]antraceno, (15) benzo[*ghi*]perileno y (16) indeo[1,2,3-*cd*]pireno. (Reproducido con autorización de C. Yan, R. Dadoo, H. Zhao, D. J. Rakestraw, y R. N. Zare, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 2026. Copyright 1995 American Chemical Society.)

[14] Para una exposición de este método, véase L. A. Colon, Y. Guo y A. Fermier, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 461A.

ción de 16 hidrocarburos poliaromáticos en un capilar de 33 cm de largo cuyo diámetro interno es de 75 μm. La fase móvil consistió en acetonitrilo en una disolución de borato de sodio 4 mM. La fase estacionaria eran partículas de octadecilsílica de 3-μm.

33D.2. Cromatografía electrocinética micelar capilar

Los métodos de electroforesis capilar que hemos descrito hasta aquí no son aplicables a la separación de solutos sin carga. Sin embargo, Terabe y sus colaboradores[15] describieron en 1984 una modificación del método que permitió la separación de fenoles aromáticos de bajo peso molecular y compuestos de nitrógeno, con un equipo como el que muestra la Figura 33.6. Esta técnica implica la introducción de un surfactante con un nivel de concentración en el cual se forman **micelas**. Las micelas se forman en las disoluciones acuosas cuando la concentración de una especie iónica que posee una cola de hidrocarburo de cadena larga se incrementa más allá de cierto nivel que recibe el nombre de **concentración micelar crítica** (CMC). En este punto, el surfactante empieza a formar agregados esféricos formados por 40 o 100 iones con sus colas de hidrocarburos hacia el interior del agregado y sus extremos cargados hacia el exterior expuestos al agua. Las micelas constituyen una segunda fase estable que puede incorporar compuestos no polares en el interior hidrocarbonado de las partículas y *solubiliza* así especies no polares. Esta solubilización la encontramos comúnmente cuando una superficie o material graso se lava con una disolución detergente.

Las **micelas** son agregados esféricos con colas hidrocarbonadas en el interior y extremos cargados en el exterior expuesto al agua. Véase la nota marginal en la página 835.

La electroforesis capilar que se realiza en presencia de micelas recibe el nombre de **cromatografía electrocinética micelar capilar** y se le aplican las siglas inglesas MECC o MEKC. En esta técnica se agregan surfactantes al tampón de trabajo, en cantidades que exceden la concentración micelar crítica. Hasta la fecha, el surfactante empleado para la mayoría de las aplicaciones ha sido dodecil sulfato de sodio (SDS). La superficie de una micela iónica de este tipo tiene una gran carga negativa que le imparte una fuerte movilidad electroforética. No obstante, la mayoría de los tampones alcanzan una velocidad de flujo electroosmótico tan alta hacia el electrodo negativo, que las micelas aniónicas son arrastradas también hacia ese electrodo, pero con una velocidad mucho menor. Así, en un experimento, la mezcla tampón consiste en una fase acuosa de movimiento rápido y una fase micelar de movimiento más lento. Cuando se introduce una muestra en este sistema, los componentes se distribuyen entre la fase acuosa y la fase hidrocarbonada en el interior de las micelas. Las posiciones de los equilibrios resultantes dependen de la polaridad de los solutos. Con solutos polares, la disolución acuosa resulta favorecida; con compuestos no polares, el medio de hidrocarburos tiene la preferencia.

Los fenómenos antes descritos son muy similares a lo que ocurre en una columna cromatográfica líquida de reparto, salvo que la «fase estacionaria» se mueve a lo largo de la columna con una velocidad mucho menor que la fase móvil. El mecanismo de separación es idéntico en los dos casos y se basa en las diferencias de las constantes de distribución de los analitos entre la fase acuosa móvil y la **fase pseudoestacionaria** de hidrocarburos. De esta manera, el proceso es una cromatografía auténtica; por eso se le da el nombre de *cromatografía* electrocinética micelar capilar. La Figura 33.15 ilustra dos separaciones típicas por MECC.

La cromatografía capilar en presencia de micelas parece tener un futuro muy prometedor. Una ventaja de esta técnica híbrida sobre la HPLC es que su eficiencia de columna es mucho más alta (100 000 platos o más). Además, el cambio de la segun-

[15] S. Terabe, K. Otsuka, K. Ichikawa, A. Tsuchiya y T. Ando, *Anal. Chem.*, **1984**, 56, 111. S. Terabe, K. Otsuka, K. Ichikawa y T. Ando, *Anal. Chem.*, **1985**, 57, 841. Véase también K. R. Nielsen y J. P. Foley en *Capillary Electrophoresis*, P. Camilleri (ed.). Cap. 4., Boca Raton, FL: CRC Press, 1993.

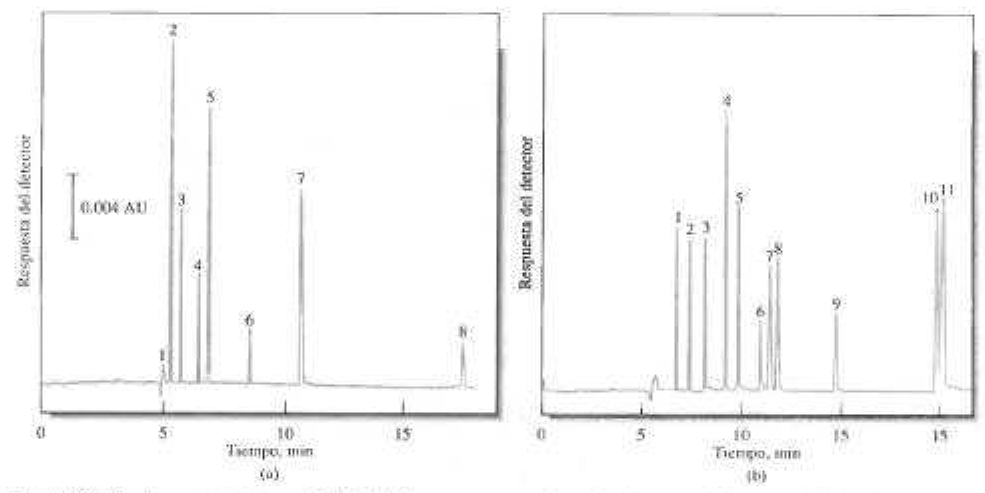


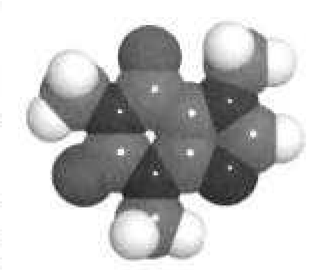
Figura 33.15. Separación típica por MECC. (a) Algunos compuestos de prueba: 1 = metanol, 2 = resorcinol, 3 = fenol, 4 = *p*-nitroanilina, 5 = nitrobenceno, 6 = tolueno, 7 = 2-naftol, 8 = Sudan III; capilar, 50 μm de diámetro interno, 500 mm hasta el detector; voltaje aplicado, ca. 15 kV; absorción de la detección UV a 210 nm. (b) Análisis de una medicina para el resfriado: 1 = acetaminofen, 2 = cafeína, 3 = sulpirina, 4 = naproxeno, 5 = guaifenesin, 10 = noscapina, 11 = clorofeniramina y tipepidina; voltaje aplicado, 20 kV, capilar, como en (a); detección por absorción UV a 220 nm. (Tomado de S. Terabe, *Trends Anal. Chem.*, **1989**, *8*, 129.)

da fase en la MECC es sencillo, pues sólo consiste en cambiar la composición micelar del tampón. En cambio, en la HPLC, la segunda fase sólo puede ser modificada cambiando el tipo de empaquetamiento de la columna.

Resumen de hoja de cálculo En el ejercicio final del Capítulo 15 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, la cromatografía electrocinética micelar capilar se usa para determinar la concentración micelar crítica (CMC) de un surfactante. Se desarrolla una ecuación para relacionar el factor retención con la CMC. A continuación, los tiempos de retención medidos se usan para determinar la CMC a partir de un análisis por regresión.

33E FRACCIONAMIENTO CAMPO-FLUJO

El fraccionamiento campo-flujo («Field-Flow Fractionation», FFF) comprende un grupo de técnicas analíticas que han llegado a ser muy útiles en la separación y caracterización de materiales disueltos o suspendidos, tales como polímeros, partículas grandes y coloides. Aunque el concepto del FFF fue descrito inicialmente por Giddings en 1966[16], sólo ha sido recientemente cuando ha mostrado sus aplicaciones y ventajas prácticas sobre otros métodos[17].



Modelo molecular de la cafeína. Esta sustancia estimula la corteza cerebral inhibiendo una enzima cuyo efecto consiste en desactivar cierta forma del adenosintrifosfato, la molécula que aporta energía. La cafeína está presente en el café, el té y las bebidas de cola.

[16] J. C. Gidding, *Sep. Sci.*, **1966**, *1*, 123.

[17] Para más detalle de las técnicas FFF, véase J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 592A.

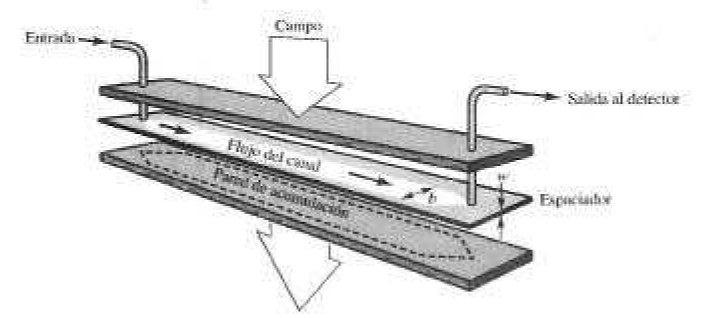


Figura 33.16. Diagrama esquemático del canal de flujo de FFF encerrado entre dos paredes. Se aplica un campo externo (eléctrico, térmico, centrífugo) en dirección perpendicular a la del flujo.

33E.1. Mecanismos de separación

En el FFF, las separaciones se producen en un canal de flujo semejante a un listón, como el que muestra la Figura 33.16. El canal tiene comúnmente de 25 a 100 cm de longitud y de 1 a 3 cm de ancho. El espesor de la estructura similar a un listón suele ser de 50 a 500 μm. Generalmente, el canal se corta de un espaciador fino y está encerrado entre dos paredes. Se aplica un campo eléctrico, térmico o centrífugo en dirección perpendicular a la del flujo. Alternativamente puede usarse un flujo transversal perpendicular al flujo principal.

En la práctica, la muestra es inyectada en la entrada al canal. A continuación, el campo externo se aplica a lo largo del frente del canal, como lo ilustra la Figura 33.16. En presencia del campo, los componentes de la muestra migran hacia la **pared de acumulación** a una velocidad que viene determinada por la intensidad de la interacción de cada componente con el campo. Los componentes de la muestra alcanzan rápidamente una distribución de sus concentraciones de estado estable cerca de la pared de acumulación, como muestra la Figura 33.17. El espesor medio de la capa l del componente está relacionado con el coeficiente de difusión de la molécula, D, y con la velocidad, u, inducida por el campo en dirección a la pared.

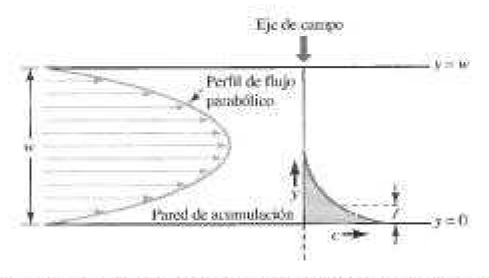


Figura 33.17. Cuando se aplica el campo en FFF, los componentes migran a la pared de acumulación, donde existe un perfil de concentración exponencial, como se aprecia a la derecha. Los componentes se extienden una distancia y dentro del canal. El espesor medio de la capa es l, y varía en cada componente. Se abre entonces el flujo del canal principal, y el perfil de flujo parabólico del disolvente eluyente se muestra a la derecha.

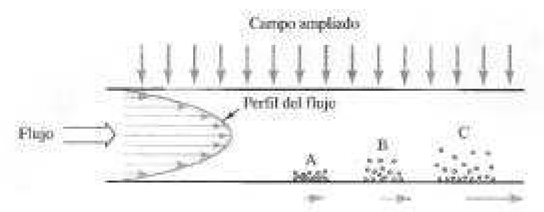


Figura 33.18. Tres componentes, A, B y C, se muestran aquí comprimidos contra la pared de acumulación en la FFF, en diferentes grados según sus distintas interacciones con el campo externo. Cuando el flujo se inicia, el componente A experimenta la velocidad de disolvente más baja porque es el más próximo a la pared. El componente B sobresale más en canal, donde experimenta una velocidad de flujo más alta. El componente C, que interacciona en último lugar con el campo, experimenta la velocidad de flujo de disolvente más elevada y, por lo tanto, es desplazado con mayor velocidad por el flujo.

Cuanto más rápidamente se mueva el componente en el campo, tanto más delgada será la capa cerca de la pared. Cuanto mayor sea el coeficiente de difusión, tanto más delgada será la capa. Como los componentes de la muestra tienen diferentes valores de D y u, el espesor de la capa media variará de uno a otro componente.

Una vez que los componentes han alcanzado sus perfiles de estado estacionario cerca de la pared de acumulación, comienza el flujo del canal. El flujo es laminar y produce como resultado el perfil parabólico que se observa a la izquierda en la Figura 33.17. El flujo portador principal alcanza su velocidad más alta en el centro del canal y su velocidad más baja cerca de las paredes. Los componentes que interaccionan fuertemente con el campo se comprimen muy cerca de la pared, como se aprecia en el componente A de la Figura 33.18. Aquí, son eluidos por el disolvente de movimiento lento. Los componentes B y C sobresalen más en el canal y experimentan una velocidad más alta del disolvente. Así, el orden de elución es C, luego B y después A. Los componentes separados por FFF fluyen a través de un detector de absorción ultravioleta-visible, índice de refracción o fluorescencia, ubicado en el extremo del canal de flujo. Los detectores son similares a los que se usan en las separaciones con HPLC. Los resultados de la separación son revelados mediante una gráfica de la respuesta del detector frente al tiempo, llamada *fractograma*, que es similar al cromatograma en el caso de la cromatografía.

33E.2. Métodos de fraccionamiento campo-flujo

La aplicación de distintos tipos de campos o gradientes da lugar a las distintas subtécnicas de FFF[18]. Hasta la fecha, los métodos utilizados han sido **FFF de sedimentación, eléctrico, térmico** y **de flujo**.

En el **fraccionamiento campo-flujo**, los componentes que interaccionan fuertemente con el campo aplicado son conducidos a la pared de acumulación. El flujo de transporte eluye primero a los componentes que sobresalen en el canal y después a los que están comprimidos cerca de la pared de acumulación.

Fraccionamiento campo-flujo de sedimentación

El FFF de sedimentación es, con mucho, la forma que se emplea más a menudo. En esta técnica, el canal está enrollado y ha sido insertado en una centrífuga, como lo ilustra la Figura 33.19. Los componentes de mayor masa y densidad son conducidos hasta la pared por las fuerzas de sedimentación (centrifugación) y son los últimos en

[18] Para una exposición de los diferentes métodos FFF, véanse J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, Cap. 9, Nueva York: Wiley, 1991; M. E. Schimpf, K. Caldwell y J. C. Giddings (eds.), *Field-Flow Fractionation Handbook*, Nueva York: Wiley, 2000.



Figura 33.19. Aparato para FFF de sedimentación.

eluir. La elución de las especies de baja masa ocurre al principio. En el FFF de sedimentación se da una selectividad relativamente alta entre las partículas de diferentes tamaños. La Figura 33.20 muestra una separación de partículas esféricas de poliestireno de diferentes diámetros por FFF de sedimentación.

Debido a que las fuerzas de centrifugación son relativamente débiles en moléculas pequeñas, la FFF de sedimentación tiene una mejor aplicabilidad a moléculas con peso molecular mayor que 10^6. Esos sistemas, como polímeros, macromoléculas biológicas, coloides naturales e industriales, emulsiones y partículas subcelulares, parecen ser apropiados para su separación por FFF de sedimentación.

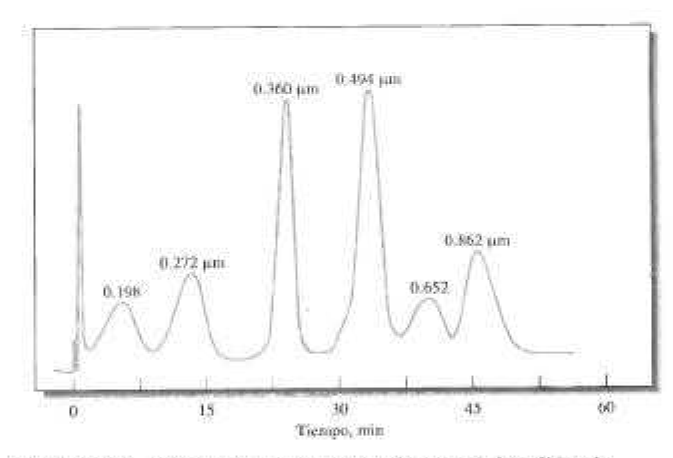


Figura 33.20. Fractograma que ilustra la separación de partículas esféricas de poliestireno de diversos diámetros por FFF de sedimentación. La velocidad de flujo del canal fue de 2 mL/min. (Cortesía de FFFractionation, LLC, Salt Lake City, UT.)

Fraccionamiento campo-flujo eléctrico

En el FFF eléctrico se aplica un campo eléctrico perpendicular a la dirección del flujo. La retención y la separación se producen según la carga eléctrica. Las especies que tienen mayor carga son conducidas con más eficacia hacia la pared de acumulación. Las especies de menor carga no son compactadas igualmente y sobresalen más dentro de la región donde el flujo es alto. Por lo tanto, las especies con carga más baja eluyen primero y las especies con cargas altas son las más retenidas.

Debido a que los campos eléctricos son muy potentes, incluso los iones pequeños deben ser susceptibles a la separación mediante FFF eléctrico. Sin embargo, los efectos de electrólisis han limitado las aplicaciones de este método a la separación de mezclas de proteínas y otras moléculas grandes.

Fraccionamiento campo-flujo térmico

En el FFF térmico se emplea un campo térmico perpendicular a la dirección del flujo que genera un gradiente de temperatura a lo ancho del canal de FFF. La diferencia de temperatura induce la difusión térmica en la que la velocidad del movimiento está relacionada con el coeficiente de difusión térmico de las especies.

El FFF térmico es particularmente apropiado para la separación de polímeros sintéticos con pesos moleculares en el intervalo de 10^3 a 10^7. Para el caso de polímeros de peso molecular alto, esta técnica tiene unas ventajas considerables sobre la cromatografía de exclusión molecular. No obstante, los polímeros de peso molecular bajo pueden separarse mejor mediante métodos de exclusión molecular. Además de polímeros, también se han separado partículas y coloides por FFF térmico[10].

Fraccionamiento campo-flujo de flujo

La más versátil de las subtécnicas de FFF es quizá la FFF de flujo, en la cual el campo externo es sustituido por un flujo transversal lento del líquido portador. El flujo perpendicular transporta material hasta la pared de acumulación de forma no selectiva. Sin embargo, el espesor de la capa en estado estacionario es diferente para los distintos componentes ya que depende no sólo de la velocidad de transporte, sino también de la difusión molecular. Igual que en la FFF normal, se forman distribuciones exponenciales de los distintos espesores.

La FFF de flujo ha sido aplicada a la separación de proteínas, polímeros sintéticos y una gran variedad de partículas coloidales. La Figura 33.21 ilustra la separación de tres proteínas por FFF de flujo. La reproducibilidad se ilustra por medio de los fractogramas correspondientes a las tres inyecciones.

33E.3. Ventajas del fraccionamiento campo-flujo sobre los métodos cromatográficos

Para algunas aplicaciones el fraccionamiento campo-flujo parece tener varias ventajas sobre los métodos cromatográficos habituales. En primer lugar, no se necesita ni material de empaquetamiento ni fase estacionaria para que se produzca la separación. En algunos sistemas cromatográficos puede haber interacciones indeseables entre el material de empaquetamiento o la fase estacionaria y los componentes de la muestra. Algunos disolventes o materiales de muestra se adsorben o reaccionan con la fase estacionaria o su soporte. Las macromoléculas y las partículas son especialmente proclives a esas interacciones adversas.

[10] P. M. Shiundu, G. Liu y J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 2705.

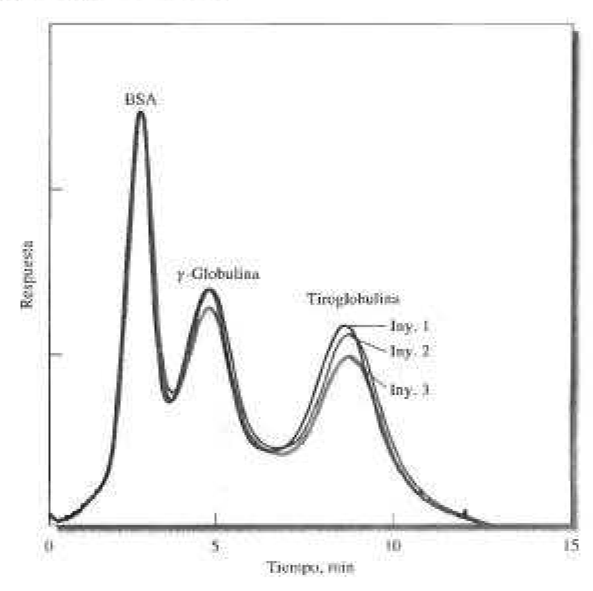


Figura 33.21. Separación de tres proteínas por FFF de flujo. Se muestran tres inyecciones diferentes. En el experimento ilustrado, la mezcla se concentró al principio del canal por medio de un flujo opuesto. (Reproducido con autorización de H. Lee, S. K. R. Williams y J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 2495. Copyright 1998 American Chemical Society.)

La geometría y los perfiles de flujo que intervienen en el FFF han sido bien caracterizados. Asimismo, los efectos de la mayoría de los campos externos pueden ser simulados fácilmente mediante modelos. En consecuencia, en el FFF es posible hacer predicciones teóricas bastante precisas sobre la retención y la altura de plato.

Por último, en el FFF, el campo externo gobierna la retención. Mediante el FFF eléctrico, de sedimentación y de flujo se pueden variar las fuerzas perpendiculares rápidamente y de forma programada en el tiempo. Esto imparte al FFF cierta versatilidad para adaptarse a diferentes tipos de muestras. Asimismo, los métodos pueden optimizarse con facilidad en cuanto a la resolución y la velocidad de la separación.

Aunque el fraccionamiento campo-flujo es una aportación bastante reciente a los métodos de separación analíticos, se ha demostrado que es un excelente complemento de la cromatografía. Los métodos de FFF son más adecuados en la actualidad para macromoléculas y partículas, la mayor parte de las cuales están fuera del rango de pesos moleculares aceptables para los métodos cromatográficos. Sin embargo, dichos métodos son claramente superiores para sustancias de bajo peso molecular.

WWWWWWWWW
WWWWWWWWW
WWWWWWWWW

TAREA EN LA RED

Conéctese con nuestro portal web en **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú de Recursos del capítulo (Chapter Resources) seleccione trabajo en la web (Web Works). Localice la sección correspondiente al Capítulo 33 y pulse sobre el vínculo con el portal web de Agilent Technologies. Busque el resumen de la apli-

cación bajo el título *Analysis of human rhinovirus (common cold virus) in viral preparations by CZE*. ¿Qué tipo de detector se utilizó en este estudio? ¿Qué tipo de inyección se empleó y cuánto tiempo se aplicó? ¿Cuál fue el voltaje aplicado? ¿Qué electrolito de fondo se empleó?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

33.1. Haga una lista de los tipos de sustancias para las que es más aplicable cada uno de los siguientes métodos de separación:
*(a) cromatografía de fluidos supercríticos
(b) cromatografía de capa fina
*(c) electroforesis capilar de zona
(d) FFF térmico
*(e) FFF de flujo
(f) cromatografía electrocinética micelar capilar

33.2. Defina
*(a) fluido supercrítico.
(b) punto crítico.
*(c) cromatografía de capa fina bidimensional.
(d) movilidad electroforética.
*(e) concentración micelar crítica.
(f) FFF de sedimentación.

***33.3.** ¿Qué propiedades de un fluido supercrítico son importantes en cromatografía?

33.4. ¿En qué difieren los instrumentos para cromatografía de fluidos supercríticos, de los utilizados para (a) HPLC y (b) GC?

***33.5.** Describa el efecto de la presión en los cromatogramas de fluidos supercríticos.

33.6. Enumere algunas ventajas del CO_2 supercrítico como fase móvil para las separaciones cromatográficas.

***33.7.** ¿Qué propiedad importante de los fluidos supercríticos se relaciona con su alta densidad?

33.8. Compare la cromatografía de fluidos supercríticos con otros métodos cromatográficos de columna.

***33.9.** En el caso del dióxido de carbono supercrítico, prediga el efecto que los siguientes cambios tendrán en el tiempo de elución, en un experimento de SFC.
(a) Aumente la velocidad de flujo (a temperatura y presión constantes).
(b) Aumente la presión (a temperatura y velocidad de flujo constantes).
(c) Aumente la temperatura (a presión y velocidad de flujo constantes).

33.10. ¿Qué es el flujo electroosmótico? ¿Por qué ocurre?

***33.11.** Sugiera una forma de eliminar el flujo electroosmótico.

33.12. ¿Por qué influye el pH en la separación de aminoácidos por electroforesis?

***33.13.** ¿Cuál es el principio de separación por electroforesis capilar de zona?

33.14. Cierto catión inorgánico tiene una movilidad electroforética de 4.31×10^{-4} cm^2 s^{-1} V^{-1}. Este mismo ion tiene un coeficiente de difusión de 9.8×10^{-6} cm^2 s^{-1}. Si dicho ion es separado por electroforesis capilar de zona empleando un capilar de 50.0 cm, calcule el número de platos N esperado cuando se aplican voltajes de
(a) 5.0 kV
(b) 10.0 kV
(c) 30.0 kV

***33.15.** El analito catiónico del Problema 33.14 fue separado por electroforesis capilar de zona en un capilar de 50.0 cm a 10.0 kV. En las condiciones de la separación, la velocidad de flujo electroosmótico fue de 0.85 mm s^{-1} hacia el cátodo. Si el detector se colocara a 40.0 cm del extremo de inyección del capilar, ¿cuántos minutos tardaría el analito en llegar al detector, a partir de la aplicación del campo?

33.16. ¿Cuál es el principio de la cromatografía electrocinética micelar capilar? ¿En qué se diferencia de la electroforesis capilar de zona?

***33.17.** Describa una ventaja importante de la cromatografía electrocinética micelar capilar sobre la cromatografía líquida convencional.

33.18. Tres grandes proteínas son ionizadas al pH en el que se lleva a cabo una separación por FFF eléctrico. Si designamos los iones como A^{2+}, B^{+} y C^{3+}, prediga cuál será el orden de la elución.

***33.19.** ¿De qué depende el orden de la elución del FFF de sedimentación?

33.20. Enumere las principales ventajas y limitaciones del FFF en comparación con los métodos cromatográficos.

33.21. Problema desafío. La doxorubicina (DOX) es una antraciclina frecuentemente utilizada que ha sido eficaz en el tratamiento de la leucemia y el cáncer de mama en humanos (A. B. Anderson, C. M. Ciriaks, K. M. Fuller y E. A. Ariaga, *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, 8). Desafortunadamente se han detectado efectos colaterales como cierta toxicidad hepática y resistencia al fármaco. En un estudio reciente, Anderson *et al.* usaron la fluores-

cencia inducida por láser (LIF) como modo de detección a fin de emplear la electroforesis capilar para investigar metabolitos de DOX en células individuales y fracciones subcelulares. Los siguientes resultados son similares a los obtenidos por Anderson *et al.* para cuantificar la doxorubicina mediante LIF. Se efectuaron medidas de las áreas bajo los picos de CE en función de la concentración DOX y se construyó una curva de calibrado.

Concentración DOX, nM	Área bajo el pico
0.10	0.10
1.00	0.80
5.00	4.52
10.00	8.32
20.00	15.7
30.00	26.2
50.00	41.5

(a) Halle la ecuación para la curva de calibrado y las desviaciones estándar de la pendiente y la intersección con los ejes. Calcule el valor de R^2.

(b) Reordene la ecuación encontrada en la parte (a) para expresar la concentración en función del área medida.

(c) Se halló que el límite de detección de DOX es 3×10^{-11} M. Si el volumen de inyección fue 100 pL, ¿cuál fue el LOD en moles? (d) Dos muestras de DOX con concentraciones desconocidas fueron inyectadas y así se obtuvieron áreas bajo los picos de 11.3 y 6.97. ¿Cuáles fueron las concentraciones y sus desviaciones estándar?

(e) En ciertas condiciones, el pico de DOX tardó 300 s en llegar al detector LIF. ¿Cuánto tiempo tardaría si el voltaje aplicado se duplicara? ¿Cuánto tiempo requeriría si la longitud del capilar se duplicara con el mismo voltaje aplicado?

(f) El capilar utilizado en la parte (e) en condiciones normales tenía una número de platos N de 100 000. ¿Cuál sería N si la longitud del capilar se duplicara con el mismo voltaje aplicado? ¿Cuál sería N si el voltaje aplicado se duplicara, manteniendo la longitud original del capilar?

(g) Con un capilar de 40.6 cm de longitud y 50 μm de diámetro interior, ¿cuál sería la altura de plato si N = 100 000 para ese capilar?

(h) Con el mismo capilar de la parte (g), ¿cuál es la varianza σ^2 de una pico típico?

PARTE VII

Aspectos prácticos del análisis químico

Este capítulo sólo está disponible en el formato PDF de Adobe Acrobat® en el **Analytical Chemistry CD-ROM** incluido con el libro o en la página Web de la obra, en **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**.

CAPÍTULO 34

Análisis de muestras reales

El análisis de muestras reales, como las de suelo y rocas obtenidas de la Luna por los astronautas del *Apolo*, es muy complejo si se compara frente a los análisis de materiales estudiados en los cursos de laboratorio. Como se analiza en ese capítulo, la elección del método analítico con materiales reales dista de ser sencilla y frecuentemente precisa consultar la literatura, modificar métodos existentes y realizar muchas pruebas para determinar la validez del método.

En la fotografía adjunta, aparece uno de los astronautas del *Apolo* tomando una muestra de suelo lunar. Esas muestras resultaron valiosas para determinar la historia geológica de la Luna y su relación con la historia terrestre.


© NASA/Corbis

En el comienzo mismo de la obra (Sección 1C), se resalta que un análisis cuantitativo abarca una secuencia de pasos: (1) elección del método; (2) obtención de muestras; (3) preparación de una muestra de laboratorio; (4) definición de réplicas de muestras para medidas de masa o volumen; (5) preparación de soluciones de las muestras; (6) eliminación de interferencias; (7) ejecución del análisis a través de medidas relacionadas de manera conocida con la concentración del analito, y (8) cálculo de los resultados y estimación de su fiabilidad.

Hasta ahora, la atención del libro se ha enfocado principalmente en los pasos 6-8 y, en menor grado, en los pasos 2 y 4. Que se haya hecho así no se debe a que los primeros pasos sean insignificantes o sencillos. De hecho, los pasos preliminares puede ser más difíciles y largos que los dos últimos pasos de un análisis, además de poder constituir fuentes de error importantes.

Las razones por las cuales se ha pospuesto el análisis de los pasos preliminares hasta este punto son de orden pedagógico. La experiencia ha demostrado que es más fácil plantear las técnicas analíticas a los estudiantes si primero realizan medidas con materiales sencillos, con los que no se requiera seleccionar el método, además de que los problemas de obtención, preparación y disolución de muestras sean inexistentes o de fácil solución. Así pues, hasta ahora se ha dedicado mayor atención a medir la concentración de analitos en soluciones acuosas sencillas, con pocas especies interferentes.

34A MUESTRAS REALES

La determinación de un analito en una muestra sencilla suele ser más fácil que la de un material complejo, ya que es pequeño el número de variables que deben controlarse y las herramientas disponibles son numerosas y fáciles de utilizar. Así pues, en el caso de sistemas sencillos los conocimientos de los principios químicos y de medida permiten prever problemas y corregirlos.

De hecho, los químicos universitarios e industriales normalmente están interesados en materiales que, por regla general, no son sencillos. Así, muchas muestras analíticas son mezclas complejas de especies, en algunos casos centenares de ellas. Estos materiales frecuentemente distan de lo ideal en cuanto a solubilidad, volatilidad, estabilidad y homogeneidad, de modo que muchos pasos deben preceder al de medida final. En realidad, esta última sería más sencilla y más corta que cualquiera de los pasos precedentes.

Como ejemplo, en los primeros capítulos se demuestra que la concentración de iones calcio en una disolución acuosa se determina fácilmente mediante valoración con una solución patrón de EDTA o por medidas de potencial con un electrodo selectivo de iones. Por poner otro ejemplo, es posible determinar el contenido de calcio de una solución por medidas de absorción o emisión atómicas, o por precipitación de oxalato de calcio y posterior valoración con una solución patrón de permanganato de potasio.

Todos esos métodos pueden emplearse para determinar el contenido de calcio de una sal sencilla, como el carbonato. Sin embargo, los químicos pocas veces están interesados en el contenido de calcio del carbonato de calcio. Lo más probable es que necesiten saber cuál es el porcentaje del elemento en una muestra de tejido animal, una roca de silicato o un trozo de vidrio. Así, el análisis adquiere un nuevo grado de complejidad. Por ejemplo, ninguno de esos materiales es soluble en agua o reactivos acuosos diluidos. Por eso, antes de determinar el calcio hay que descomponer la muestra por tratamientos a alta temperatura con reactivos concentrados. Si no se tiene cuidado, podría perderse una parte del calcio durante este paso, o, lo que es igualmente negativo, podría introducirse algo de calcio como contaminante, debido a las cantidades relativamente grandes de reactivo que suelen necesitarse para descomponer la muestra.

Incluso después de que se ha descompuesto la muestra para obtener una solución que contenga iones de calcio, los procedimientos mencionados en los dos párrafos previos, habitualmente no son aplicables de inmediato para completar el análisis, ya que las reacciones o propiedades utilizadas no son específicas para el calcio. Así, una muestra de tejido animal, roca de silicato o vidrio casi indudablemente contiene uno o más componentes que también reaccionan con el EDTA, actuando como interferentes químicos en una medida de absorción atómica o formando un precipitado con el ion oxalato. Además, la potencia iónica alta de los reactivos empleados para la descomposición de la muestra complicaría una medida potenciométrica directa. Por lo tanto, se necesitan varias operaciones adicionales para eliminar interferencias antes de emprender la medida final.

Las muestras reales son mucho más complejas que gran parte de las muestras que se emplean en los laboratorios con fines educativos.

Se elige el término **muestras reales** para referirse a materiales como los descritos en el ejemplo anterior. En este contexto, muchas de las muestras que se utilizan en un curso de laboratorio de análisis cuantitativo elemental, sin duda alguna no son reales, pero sí homogéneas, estables, solubles y químicamente sencillas. También, existen métodos bien establecidos y comprobados para su análisis. Hay una gran inquietud en la introducción de técnicas analíticas con estos materiales, ya que permiten concentrarse en los aspectos mecánicos del análisis. Incluso los analistas experimentados utilizan este tipo de muestras en el aprendizaje de una nueva técnica, la calibración de un instrumento o la estandarización de soluciones.

En la realidad, determinar la composición de muestras reales frecuentemente exige mayor habilidad intelectual e intuición química que aptitudes mecánicas. Es frecuente que deba lograrse un término medio entre el tiempo disponible y la exactitud que se considera necesaria. En muchos casos, se acepta la exactitud de una o dos partes por cien, en lugar de una o dos partes por mil, teniendo en cuenta que esta última requeriría horas o incluso días de trabajo adicional. De hecho, con materiales complejos sería poco realista inclusive la exactitud de partes por cien.

Las dificultades que surgen en el análisis de muestras reales se derivan de su complejidad. Como resultado, en la literatura podría darse el caso de no disponer de

un método analítico comprobado para cada tipo de muestra problema. En estos casos, debe modificarse un procedimiento existente teniendo en cuenta las diferencias de composición entre la muestra problema y la original para la cual está desarrollada el método. Alternativamente, podría ser necesario el desarrollo de un método analítico totalmente nuevo. Sea cual fuere el caso, el número de variables que debe tenerse en cuenta suele aumentar de manera exponencial con el número de especies que contiene la muestra.

Como ejemplo, comparemos los problemas relacionados con el análisis del carbonato de calcio por emisión atómica de plasma acoplado inductivamente frente a los de una muestra *real* que contiene calcio. En el primero de esos casos, el número de componentes es pequeño y las variables con probabilidades de afectar los resultados son razonablemente pocas. Entre esas variables, principalmente se encuentran las pérdidas físicas del analito por la generación de dióxido de carbono cuando la muestra se disuelve en ácido; el efecto de anión del ácido y la potencia de radiofrecuencias sobre la intensidad de la línea de emisión del calcio; la posición del plasma respecto de la rendija de entrada al espectrómetro, y la calidad de las soluciones patrón de calcio utilizadas para la calibración.

Determinar el calcio en una muestra real, como un hueso o una roca de silicato, es mucho más complejo, ya que la muestra es insoluble en los disolventes comunes y contiene una decena o más de especies. Por ejemplo, la muestra de roca de silicato sólo se puede disolver mediante fusión a alta temperatura con un exceso cuantioso de un reactivo, como el carbonato de sodio. La pérdida física del analito es posible durante ese tratamiento, a menos que se empleen las precauciones necesarias. Además, la introducción de calcio que proviene del exceso de carbonato de sodio o del vaso de fusión es también otra posibilidad real. Después de la fusión, la muestra y el reactivo se disuelven en ácido. En este paso, operan todas las variables que afectan a la muestra de carbonato de calcio y además se agrega un grupo nuevo de variables, según las decenas de componentes de la matriz de la muestra. Se deben emprender medidas para minimizar la interferencia instrumental y química originada por la presencia de diversos aniones y cationes en la disolución que se introduce en el plasma.

El análisis de una sustancia real suele ser un problema difícil, que requiere conocimientos, intuición y experiencia. El desarrollo de un procedimiento para estos materiales es una tarea difícil, incluso para químicos experimentados.

34B ELECCIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

La elección de un método para el análisis de una sustancia compleja requiere un juicio adecuado y minucioso, que se debe basar en unos conocimientos sólidos de las ventajas y limitaciones de las distintas herramientas analíticas disponibles. Además, resulta indispensable conocer la literatura de la química analítica. Es imposible ser muy explícito acerca de cómo elegir un método analítico, ya que no existe una forma óptima, que se aplique en todas las circunstancias. Sin embargo, es posible recomendar un enfoque sistemático del problema y plantear algunos aspectos generales que ayudan en la toma correcta de decisiones.

34B.1. Definición del problema

◀ Los objetivos del análisis deben definirse claramente antes de iniciar el trabajo.

El primer paso, que debe preceder a la elección del método, consiste en la definición clara del problema analítico. El método de enfoque seleccionado depende en gran parte de la respuesta a las preguntas siguientes:

¿Cuál es el intervalo de concentraciones de la especie que se determinará?
¿Cuál es el grado de exactitud que interesa?

¿Qué otros componentes están presentes en la muestra?
¿Cuáles son las propiedades físicas y químicas de la muestra macroscópica?
¿Cuántas muestras se analizarán?

El intervalo de concentración del analito muy bien podría limitar el número de métodos a elegir. Por ejemplo, si se pretende determinar un elemento presente en concentraciones de partes por millón o partes por billón, en general se pueden descartar los métodos gravimétricos o volumétricos, mientras que se considerarían los espectrométricos, potenciométricos y otras técnicas más sensibles. En estos casos, son importantes incluso las pequeñas pérdidas por la coprecipitación o volatilidad y contaminación por los reactivos e instrumentos. En contraste, cuando el analito es un componente principal de la muestra, estas consideraciones son menos trascendentes y podría ser preferible un método analítico clásico.

▶ El tiempo necesario para un análisis aumenta, frecuentemente de manera exponencial, con el grado de exactitud requerido.

La respuesta a la pregunta de la exactitud necesaria es de primerísima importancia en la elección del método y en la forma de ejecutarlo, ya que el tiempo necesario para un análisis se incrementa mucho con el grado de exactitud requerido. Así pues, para mejorar la fiabilidad de los resultados analíticos del 2% al 0.2% relativo, podría precisarse un aumento del tiempo de análisis por un factor de 100 o más. Por lo tanto, siempre debe considerarse con minuciosidad el grado de exactitud realmente necesario *antes* de emprender el análisis.

Las exigencias de exactitud frecuentemente rigen el procedimiento que se elige para un análisis. Por ejemplo, si el error permisible en la determinación del aluminio es de apenas unas cuantas partes por millón, es probable que se necesite un procedimiento gravimétrico. Sin embargo, cuando es tolerable un error de 50 ppt, podría ser aconsejable un método espectroscópico o electroanalítico.

La manera de ejecutar el análisis también se ve afectada por los requisitos de la exactitud. Cuando se elige la precipitación con amoniaco para el análisis de una muestra que contiene 20% de aluminio, la presencia de 0.2% de hierro es preocupante si se requiere exactitud en el intervalo de partes por millar, en cuyo caso se necesita la separación preliminar de los dos elementos. No obstante, cuando es aceptable un error de 50 ppt, resulta innecesaria la separación del hierro. Esta tolerancia también rige otros aspectos del método. Por ejemplo, las muestras de 1 g se pueden pesar con exactitud quizá de 10 mg pero no tan cerca de 1 mg. Además, se requiere menos cuidado en la transferencia y lavado del precipitado, así como en otras operaciones, que requieren un tiempo, del método gravimétrico. El uso inteligente de otros caminos más cortos o atajos no es signo de descuido, sino el reconocimiento de la realidad en lo concerniente al tiempo y esfuerzo. Así pues, la cuestión de la exactitud debe resolverse con claridad antes de iniciar el análisis.

▶ Es frecuente que se ahorre tiempo considerable al utilizar otros caminos más cortos o atajos permisibles en un procedimiento analítico.

La elección de un método para determinar una o más especies en una muestra requiere saber qué otros elementos o compuestos están presentes. A falta de esa información, debe emprenderse un análisis cuantitativo para identificar los componentes que probablemente interferirían en los diversos métodos que se consideren. Como se ha mencionado repetidas veces, muchos métodos analíticos se basan en reacciones y propiedades físicas que comparten diversos elementos o compuestos. Así pues, la medida de la concentración de un elemento dado con un método que puede ser sencilla y directa en presencia de un grupo de elementos o compuestos podría requerir separaciones tediosas y lentas en presencia de otros elementos. Un disolvente adecuado para una combinación de compuestos podría ser del todo inadecuado si se aplica a otra combinación. Es muy importante conocer la composición química aproximada de la muestra antes de seleccionar un método de determinación cuantitativa de uno o más de sus componentes.

▶ Suele ser necesario identificar los componentes de una muestra antes de emprender el análisis cuantitativo.

Además, hay que considerar el estado físico de la muestra para determinar si es necesaria su homogeneización, si son probables las pérdidas por volatilidad y si su composición podría cambiar en las condiciones del laboratorio por la pérdida o absorción de agua. También se requiere determinar cómo se descompone o disuel-

ve la muestra sin que ocurran pérdidas del analito. Para obtener tal información, podrían necesitarse pruebas preliminares de algún tipo.

Por último, el número de muestras que se analizará es un criterio importante en la elección del método. Si son numerosas, es posible dedicar un tiempo considerable a la calibración de instrumentos, preparación de reactivos, montaje de equipo y en la investigación de caminos más cortos o atajos, ya que el costo de estas operaciones se puede distribuir entre las numerosas muestras. Sin embargo, cuando sólo se analizan unas cuantas muestras, lo más aconsejable desde el punto de vista económico sería un procedimiento prolongado y más tedioso, que incluya en forma mínima esas operaciones preparatorias.

Una vez que se ha respondido a esas preguntas preliminares, se pasa a considerar los posibles enfoques del problema. En ocasiones, la ruta que se debe seguir es evidente con base en la experiencia. En otras, resulta imperativo plantearse los problemas que podrían surgir en el análisis y cómo se resolverían. A estas alturas, algunos métodos probablemente se hayan excluido y otros hayan pasado a la lista de dudosos. Sin embargo, habitualmente lo primero es recurrir a la literatura analítica, para sacar provecho de la experiencia de otros.

◄ Dedicar un poco de tiempo en la biblioteca puede ahorrar mucho tiempo y esfuerzo en el laboratorio.

34B.2. Investigación de la literatura

En el Apéndice 1, se enumeran libros de referencia y revistas relacionados con diversos aspectos de la química analítica. La lista no pretende ser exhaustiva, sino adecuada para gran parte del trabajo. Se divide en varias categorías. En muchos casos, la división es arbitraria, ya que algunos textos se incluirían de manera lógica en dos o más categorías.

Es habitual que se inicie una búsqueda de la literatura con la consulta de uno o más de los tratados de química analítica o los dedicados al estudio de tipos específicos de materiales. Además, suele resultar útil la consulta de una obra de referencia general sobre el compuesto o elemento que interese. A partir de dicha búsqueda, podría tenerse una imagen más clara del problema en cuestión, incluidos los pasos que probablemente se dificultarán, las separaciones necesarias y los errores que deben evitarse. En ocasiones, se localizan todas las respuestas necesarias o incluso un conjunto específico de instrucciones del análisis. Otra alternativa es identificar referencias de revistas que lleven directamente a esa información. A veces, sólo se encuentra una descripción general de la forma de proceder. Varios métodos posibles parecerían adecuados, mientras que otros se descartarían. En este punto, es frecuente que resulte útil considerar obras de referencia sobre sustancias o técnicas específicas. También pueden consultarse las diversas revistas analíticas. Las monografías sobre métodos de análisis habitualmente son valiosas para decidir entre varias técnicas posibles.

◄ La tecnología de búsqueda informatizada de la información científica es una forma más eficiente de investigar la literatura analítica. Por ejemplo, desde hace poco están disponibles en línea los archivos de *todas* las revistas de la American Chemical Society.

Un problema importante en la utilización de revistas analíticas es la localización de artículos relacionados con el problema en cuestión. Los diversos libros de referencia son útiles, ya que muchos contienen numerosas referencias a las revistas originales. Sin embargo, la clave de una búsqueda completa de la literatura radica en *Chemical Abstracts*. Las búsquedas manuales son muy lentas y frecuentemente innecesarias, si se consultan obras de referencia fiables. Las búsquedas de información por sistemas informáticos han minimizado el tiempo requerido para una búsqueda minuciosa de toda la literatura.

34B.3. Elección o desarrollo de un método

Después de definir el problema de investigar la literatura en búsqueda de posibles enfoques, el paso siguiente es decidir el camino que se sigue en el laboratorio. Si la elección es sencilla y evidente, es posible emprender directamente el análisis, pero,

con frecuencia, la decisión requiere aplicar un juicio e ingenio considerables: experiencia, compresión de los principios de la química y quizás intuición.

Cuando la sustancia que se va a analizar se utiliza ampliamente, la búsqueda en la literatura generalmente revela varios métodos alternativos de análisis. Consideraciones de tipo económico podrían llevar a la elección de un método con el que se obtenga la fiabilidad necesaria al menor coste en tiempo y esfuerzo. Como se mencionó anteriormente, el número de muestras que se analizará suele ser un factor determinante en la elección.

▶ Podrían ser necesarias ciertas pruebas de laboratorio preliminares para evaluar los cambios propuestos en métodos establecidos.

La búsqueda en la literatura no siempre revela un método diseñado específicamente para el tipo de muestra en cuestión. Sin embargo, habitualmente se pueden emprender procedimientos para materiales que son al menos de composición similar a la de la muestra problema. Así, se debe investigar si las variables añadidas o las diferencias de composición probablemente influirán en los resultados. Es posible que sea difícil juzgarlo y que se tenga incertidumbre en cuanto a los efectos. La realización de experimentos en el laboratorio podría ser la única forma de tomar una decisión sabia.

En el caso de llegar a la conclusión de que no existen procedimientos aplicables, deben considerarse modificaciones con las que se superen los problemas impuestos por la variación de composición. De nuevo, la complejidad del sistema químico podría ser el factor del que dependa que sea posible proponer sólo cambios provisionales. Que esas modificaciones logren su propósito sin agregar nuevas dificultades es algo que sólo puede determinarse en el laboratorio.

Después de considerar de la manera debida los métodos existentes y sus modificaciones, podría decidirse que ninguno encaja en el problema y debe desarrollarse un procedimiento totalmente nuevo. En tal caso, hay que organizar y considerar todos los datos acerca de las propiedades químicas y físicas del analito. Esa información podría hacer evidentes varias posibles formas de ejecutar las medidas necesarias. Así, cada posibilidad ha de examinarse de forma crítica, teniendo en cuenta la influencia de otros componentes de la muestra y otros reactivos que deban utilizarse con fines de disolución o descomposición. En este caso, hay que tratar de prever fuentes de error y posibles interferencias por la interacción de los componentes de la muestra con los reactivos, ya que podría ser necesario idear estrategias para evitar esos problemas. Como conclusión, habitualmente se suele disponer de uno o más métodos experimentales que vale la pena probar. Por lo general el resultado de algunos pasos del procedimiento no pueden predeterminarse sin pruebas de laboratorio preliminares. Sin duda alguna, la evaluación crítica del procedimiento en su totalidad sólo puede provenir del trabajo minucioso de laboratorio.

34B.4. Comprobación del procedimiento elegido

Una vez elegido un procedimiento de análisis, debe decidirse si es posible su aplicación directa al problema en cuestión o primero debe ser probado. La respuesta a esta pregunta no suele ser sencilla y depende de varias consideraciones. Si el método elegido es tema de una sola referencia en la literatura o, en el mejor de los casos, de varias, podría ser realmente valiosa la evaluación de laboratorio preliminar. La experiencia hace que se tenga más cautela en la aceptación de afirmaciones concernientes a la exactitud y aplicabilidad de un nuevo método. Es muy frecuente que este tipo de afirmaciones en la literatura tiendan a ser excesivamente optimistas, y unas cuantas horas de pruebas del procedimiento en el laboratorio podrían aclararlo.

Siempre que se emprende una modificación significativa de un procedimiento estandarizado, para aplicarlo a un tipo de muestra distinto de la muestra para la cual se diseñó, es aconsejable una prueba de laboratorio preliminar. Los efectos de tales cambios simplemente no se pueden predecir con certeza.

Por último, un procedimiento del todo nuevo debe probarse de manera extensa antes de su adaptación para uso general. A continuación, se consideran los medios para probar la fiabilidad de un nuevo método o las modificaciones de uno ya existente.

Análisis de muestras patrón

La mejor forma de evaluar un método analítico consiste en analizar una o más muestras patrón, cuya composición del analito se conoce de manera fiable. Sin embargo, para que esta técnica sea efectiva resulta indispensable que los patrones guarden gran similitud con las muestras que se analizarán, en cuanto al intervalo de concentración del analito y su composición global.

En ocasiones, es posible la síntesis de patrones adecuados para pruebas de métodos a través de la homogeneización completa de cantidades pesadas de compuestos puros. Sin embargo, ese tipo de procedimiento no es aplicable en general, cuando las muestras que se analizarán son complejas, como los materiales biológicos, muestras de suelo y muchas muestras forenses.

En la sección 8D.3 se analizan métodos generales de validación de resultados analíticos. El National Institute of Standards and Technology tiene a la venta diversos materiales de referencia patrón que se prepararon específicamente para fines de validación[1]. Muchos materiales de referencia patrón son habituales en el comercio y en estudios ambientales, de contaminación, clínicos, biológicos o forenses. La concentración de uno o más componentes en esos materiales tiene la certificación del NIST, con base en medidas en las que se emplean: (1) un método de referencia validado previamente; (2) dos o más métodos de medida independientes y fiables, o (3) los resultados de una red de laboratorios técnicamente competentes y plenamente familiarizados con el material de prueba. Están disponibles más de 1200 de esos materiales, entre ellos sustancias, como los metales ferrosos y no ferrosos; minerales, cerámicas y cementos; gases, líquidos y sólidos medioambientales; compuestos químicos primarios y secundarios; muestras clínicas, biológicas y botánicas; fertilizantes, y vidrios. Varias empresas industriales también ofrecen diversos tipos de materiales patrón diseñados para la validación de procedimientos analíticos.

◄ El National Institute of Standards and Technology es una fuente importante de materiales de referencia patrón. Véase la literatura en la que se describen los materiales de referencia estándar en las notas 4 y 5 del Capítulo 5 o navegue por http://www.nist.gov.

A falta de un material de referencia patrón, lo mejor que puede hacerse es preparar una solución de concentración conocida cuya composición sea aproximadamente la que tendrá la muestra después de su descomposición y disolución. Es evidente que tal patrón no brinda información alguna respecto del destino de la sustancia que se determina durante los pasos importantes de descomposición y disolución.

Empleo de otros métodos

Los resultados de un método analítico a veces pueden evaluarse por comparación con los datos obtenidos con otro método totalmente diferente, en particular si se tiene conocimiento previo sobre la fiabilidad del método de referencia. Este último debe basarse en principios químicos o instrumentales que difieran, hasta donde sea posible, del método en estudio. Es probable que los mismos errores influyan en ambos métodos, de modo que si se obtienen resultados comparables con los del método de referencia se puede llegar, por lo general, a la conclusión de que el nuevo método es satisfactorio. Esta conclusión no se aplica a aquellos aspectos en los que los dos métodos sean similares.

Adición de estándares a la muestra

Cuando no se pueden aplicar materiales de referencia patrón y otros métodos analíticos distintos, el método de adiciones de estándar podría resultar útil. En este caso,

[1] Véase U.S. Department of Commerce, *NIST Standard Reference Materials Catalog*, ed. 1998-1999, NIST Special Publication 260-98-99. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 1998. La página web del NIST, en http://www.nist.gov, contiene información reciente.

además de utilizarlo en el análisis de la muestra, el procedimiento propuesto se prueba con porciones de la muestra a las cuales se agregan cantidades conocidas del analito. Así, es posible establecer la efectividad del método al evaluar la magnitud de la recuperación de la cantidad añadida. El método de adiciones de estándar podría mostrar errores derivados de la forma de tratar la muestra o por la presencia de otros elementos o compuestos en la matriz.

El método de adición de estándar se describe en la Sección 8C.3. Sus aplicaciones son parte de los Capítulos 21, 26 y 28.

34C EXACTITUD EN EL ANÁLISIS DE MATERIALES COMPLEJOS

En las Tablas 34.1 a 34.4 se presentan los datos de la determinación de cuatro elementos en distintos materiales, para tener una idea clara de la exactitud que se puede esperar en el análisis de un material complejo. Estos datos provienen de un conjunto mucho más amplio de resultados que recopilaron W. F. Hillebrand y G. E. F. Lundell, del National Bureau of Standards, los cuales se publicaron en la primera edición de su obra clásica sobre análisis inorgánico[2].

TABLA 34.1
Determinación del hierro en distintos materiales*

Materiales	Hierro (%)	Número de analistas	Error absoluto promedio	Error relativo promedio (%)
Vidrio sódico-cálcico	0.064 (Fe_2O_3)	13	0.01	15.6
Bronce forjado	0.12	14	0.02	16.7
Cromel	0.45	6	0.03	6.7
Refractario	0.90 (Fe_2O_3)	7	0.07	7.8
Bronce con manganeso	1.13	12	0.02	1.8
Refractario	2.38 (Fe_2O_3)	7	0.07	2.9
Bauxita	5.66	5	0.06	1.1
Cromel	22.8	5	0.17	0.75
Mineral de hierro	68.57	19	0.05	0.07

* W. F. Hillebrand y G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, p. 878. Nueva York: Wiley, 1929. Reproducido con autorización de Mrs. Ernst D. Lundell.

TABLA 34.2
Determinación del manganeso en distintos materiales*

Materiales	Manganeso (%)	Número de analistas	Error absoluto promedio	Error relativo promedio (%)
Ferro-cromo	0.225	4	0.013	5.8
Hierro forjado	0.478	8	0.006	1.3
	0.897	10	0.005	0.56
Bronce con manganeso	1.59	12	0.02	1.3
Ferro-vanadio	3.57	12	0.06	1.7
Spiegeleisen	19.93	11	0.06	0.30
Mineral de manganeso	58.35	3	0.06	0.10
Ferro-manganeso	80.67	11	0.11	0.14

* W. F. Hillebrand y G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, p. 880. Nueva York: Wiley, 1929. Reproducido con autorización de Mrs. Ernst D. Lundell.

[2] W. F. Hillebrand y G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, pp. 874-887. Nueva York: Wiley, 1929.

TABLA 34.3

Determinación de fósforo en distintos materiales*

Materiales	Manganeso (%)	Número de analistas	Error absoluto promedio	Error relativo promedio (%)
Ferro-tungsteno	0.015	9	0.003	20
Mineral de hierro	0.014	31	0.001	2.5
Refractario	0.069 (P_2O_5)	5	0.011	16
Ferro-vanadio	0.243	11	0.013	5.4
Refractario	0.45	4	0.10	22
Hierro forjado	0.88	7	0.01	1.1
Roca de fosfato	43.77 (P_2O_5)	11	0.5	1.1
Mezclas sintéticas	52.18 (P_2O_5)	11	0.14	0.27
Roca de fosfato	77.56 [$Ca_3(PO_4)_2$]	30	0.85	1.1

* W. F. Hillebrand y G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, p. 882. Nueva York: Wiley, 1929. Reproducido con autorización de Mrs. Ernst D. Lundell.

TABLA 34.4

Determinación de potasio en distintos materiales*

Materiales	Manganeso (%)	Número de analistas	Error absoluto promedio	Error relativo promedio (%)
Vidrio sódico-cálcico	0.04	8	0.02	50
Piedra caliza	1.15	15	0.11	9.6
Refractario	1.37	6	0.09	6.6
	2.11	6	0.04	1.9
	2.83	6	0.10	3.5
Vidrio de plomo-bario	8.38	6	0.16	1.9

* W. F. Hillebrand y G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, p. 883. Nueva York: Wiley, 1929. Reproducido con autorización de Mrs. Ernst D. Lundell.

Los materiales analizados eran sustancias naturales y comerciales, preparadas especialmente para tener muestras uniformes y homogéneas, y se distribuyeron entre químicos que, en su mayor parte, participaban activamente en el análisis de materiales similares. Se permitió que los analistas utilizaran los métodos que consideraban más fiables e idóneos para el problema en cuestión. En muchos casos, se tomaron precauciones especiales y, por consiguiente, los resultados fueron mejores que los que cabría esperar con los análisis rutinarios promedio.

Las cifras de la segundas columnas en las Tablas 34.1 a 34.4 son los mejores valores, obtenidos con el análisis más detallado de la cantidad medida. Cada una se considera como el valor verdadero de cálculo de los errores absoluto y relativo mostrados en las cuartas y quintas columnas. La cuarta columna se obtuvo al desechar resultados muy diferentes, determinando la desviación de los datos restantes a partir del mejor valor (segunda columna) y promediar las desviaciones. La quinta columna se obtuvo al dividir los datos de la cuarta columna entre el mejor valor (segunda columna) y multiplicar por 100.

Los resultados mostrados en estas tablas son ejemplos típicos de los 26 elementos de los que se dispone información en la publicación original. Los autores de la presente obra llegan a las siguientes conclusiones: (1) los análisis fiables hasta con unas décimas de porcentaje relativo son la excepción, no la norma, en el análisis de mezclas complejas con métodos comunes y (2) a menos que se esté dispuesto a dedicar un tiempo excesivo al análisis, deben aceptarse errores del orden del 1-2%. Si la muestra contiene menos del 1% del analito, han de esperarse errores relativos incluso más altos.

Los datos de las Tablas 34.1 a 34.4 muestran que la posible exactitud en la determinación de un elemento depende en gran parte de la naturaleza y complejidad del

TABLA 34.5
Desviación estándar para resultados de sílice*

Año del informe	Tipo de muestra	Número de resultados	Desviación estándar (% absoluto)
1931	Vidrio	5	0.28[†]
1951	Granito	34	0.37
1963	Tonalita	14	0.26
1970	Feldespato	9	0.10
1972	Granito	30	0.18
1972	Sienita	36	1.06
1974	Granodiorita	35	0.46

* Tomado de S. Abbey. *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 529A.
[†] 0.09 después de eliminar un resultado.

sustrato. Así pues, el error relativo en la determinación del fósforo en dos rocas de fosfato fue del 1.1%; en una mezclas sintética, de apenas el 0.27%. En la determinación del hierro, dicho error fue del 7.8% en un refractario, mientras que en un bronce de manganeso que tiene casi el mismo contenido de hierro fue de apenas el 1.8%. En este ejemplo, el factor limitante de la exactitud no fue el paso final, sino la disolución de las muestras y la eliminación de interferencias.

► Las fuentes de error aleatorio y sistemático existentes hace 70 años persisten en la actualidad.

Los datos de las cuatro primeras tablas tienen más de 70 años de antigüedad y existe la tentación de pensar que los análisis realizados con herramientas más modernas y con experiencia adicional probablemente serían significativamente mejores en cuanto a su exactitud y precisión. Sin embargo, un estudio de S. Abbey hace pensar que tal supuesto no es válido[3]. Por ejemplo, los datos de la Tabla 34.5, tomados de su estudio, no revelan mejoras significativas en los análisis de silicato en vidrios de referencia patrón y muestras de roca durante el periodo de 43 años comprendidos entre 1931 y 1974. De hecho, la desviación estándar entre los laboratorios participantes parece ser mayor hacia finales de ese periodo.

Los datos de las Tablas 34.1 a 34.5 muestran que sería aconsejable una actitud crítica hacia la exactitud de los resultados analíticos con muestras reales, incluso hacia los propios resultados personales.

WWWWWWWWW
WWWWWWWWW
WWWWWWWWW

TAREA EN LA RED

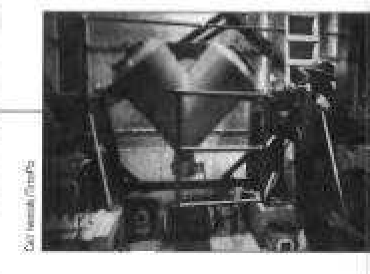
Navegue en **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, elija Web Works. Localice la sección del Capítulo 34, haga clic en el vínculo del NIST y encuentre las páginas relacionadas con los Standard Reference Materials (SRM). Busque en Health Care and Nutrition hasta encontrar la lista Clinical Laboratory Materials, de materiales clínicos disponibles como referencias patrón. Localice la información sobre la glucosa en suero humano congelado y busque el Certificate of Analysis. Determine las incertidumbres relativas (según las define el NIST) de la concentración de glucosa (en miligramos por decilitro) para los tres niveles distintos que están disponibles.

[3] S. Abbey. *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 529A.

CAPÍTULO 35

Preparación de muestras para análisis

El tamaño de las partículas en muestras de laboratorio generalmente se reduce antes de su análisis con las operaciones de aplastamiento y trituración. Las técnicas empleadas en el laboratorio son similares a las de operaciones a gran escala, como la mezcladora/trituradora en V que se muestra en la fotografía adjunta. En la Sección 35A se describe una mezcladora en V para uso en el laboratorio. Además, en este capítulo se consideran otros métodos de preparación de muestras para análisis, incluidos diversos métodos de pulverización y mezclado. Por último, se estudian las formas que asume la humedad en las muestras sólidas y los métodos de secado de esas muestras.



En la Sección 8B se consideran las estadísticas relacionadas con el manejo y preparación de muestras. En este capítulo se estudian algunos detalles de la preparación de muestras de laboratorio. Además, se analiza la influencia de la humedad y se determina el contenido de agua en las propias muestras.

35A PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE LABORATORIO

◄ El aplastamiento y la trituración de la muestras a menudo suelen cambiar su composición.

En la Sección 8B.4 se estudian consideraciones estadísticas relacionadas con la disminución del tamaño de las partículas de muestras macroscópicas para obtener muestras de laboratorio. Aquí se describen algunas técnicas específicas.

35A.1. Aplastamiento y trituración de muestras

Un cierto grado de aplastamiento y trituración suele ser necesario para disminuir el tamaño de las partículas de muestras sólidas. Estas operaciones tienden a modificar la composición de la muestra, de modo que el tamaño de las partículas no se debe reducir más allá de lo necesario para su homogeneidad (véase la Sección 8B.4) y susceptibilidad al ataque por los reactivos.

Son varios los factores que pueden producir cambios apreciables en la composición de las muestras como resultado de la trituración. El calor que se genera inevitablemente causaría pérdidas de componentes volátiles. Además, la trituración aumenta el área de superficie del sólido y, por tanto, su susceptibilidad a la reacción con la atmósfera. Por ejemplo, se ha observado que el contenido de hierro(II) de las rocas suele disminuir hasta un 40% durante la trituración (al parecer, como resultado directo de la oxidación del hierro a Fe^{3+}).

Frecuentemente, el contenido de agua de una muestra se altera sustancialmente durante la trituración. Los incrementos que se observan son la consecuencia de la



Figura 35.1. Mezcladora comercial para el pulverizado y mezclado de muestras. Están disponibles recipientes de acero inoxidable, cerámica y carburo de tungsteno, así como esferas de mezclado. También se muestran diversos adaptadores de muestras. (Por cortesía de Spex Industries, Metuchen, NJ.)

mayor área de superficie específica que acompaña a la disminución del tamaño de las partículas (página 325). Esa mayor área conduce a mayores cantidades de agua adsorbida. Por ejemplo, el contenido de agua de una pieza de porcelana cambia de 0 a 0.6% cuando es molida hasta convertirla en un polvo fino.

En contraste, es frecuente durante la trituración la eliminación del contenido de agua de hidratos, como resultado del calentamiento localizado por fricción. Por ejemplo, el contenido de agua del yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) disminuye del 21% al 5% cuando el compuesto se muele hasta convertirlo en un polvo fino.

► El aplastamiento y la trituración deben continuar hasta que toda la muestra pase por una pantalla del tamaño de malla deseado.

Las diferencias en la dureza del componente también pueden introducir errores durante el aplastamiento y la trituración. Los materiales más blandos se trituran hasta convertirse en partículas finas más rápidamente que los materiales duros y podrían perderse en forma de polvo conforme avanza la trituración. Además, los fragmentos que vuelan tienden a contener una fracción más alta de los componentes duros.

El tamizado intermitente suele aumentar la eficacia de la trituración. Es un proceso que consiste en sacudir la muestra triturada sobre un tamiz de alambre o tela para que pasen las partículas del tamaño deseado. Las partículas residuales se devuelven para su trituración adicional; la operación se repite hasta que toda la muestra pase por el tamiz. Los materiales de mayor dureza, que frecuentemente difieren en su composición del resto de la muestra, son los últimos que se reducen al tamaño de partícula deseado y, por tanto, son los últimos en pasar por el tamiz. Así pues, la trituración debe continuar hasta que todas las partículas hayan pasado por el tamiz, si se pretende que la muestra tamizada tenga la misma composición que antes de su trituración y tamizado.

► La abrasión mecánica de las superficies del dispositivo de trituración puede contaminar la muestra.

Se puede producir un error de contaminación grave durante el aplastamiento y trituración por el desgaste mecánico y abrasión de las superficies de trituración. Aunque se fabrica con acero endurecido, ágata o carburo de boro, en ocasiones, las muestras se contaminan. El problema es particularmente agudo en los análisis de componentes minoritarios.

Son varias las herramientas que se emplean para disminuir el tamaño de las partículas de sólidos; entre ellas se encuentran las trituradoras de quijada y los pulverizadores de disco en el caso de grandes muestras que contienen fragmentos grandes, los molinos de bolas para las muestras y partículas de tamaño intermedio, y varios tipos de morteros para pequeñas cantidades de materia.



Figura 35.2. Mortero de diamante de Plattner.

El **molino de bolas** es un dispositivo útil para triturar sólidos que no son muy duros. Consiste en un recipiente de porcelana con capacidad que podría llegar a unos

dos litros, que se podría sellar y girar mecánicamente. El recipiente se carga con volúmenes prácticamente iguales de muestra y esferas de sílex o porcelana cuyo diámetro es de 20-50 mm. Se llevan a cabo el aplastamiento y la trituración a medida que las esferas se desplazan dentro del recipiente que gira. De esta manera, es posible producir un polvo finamente triturado y bien mezclado.

En la Figura 35.1 se muestra una **mezcladora/molino** de laboratorio junto con varios recipientes de mezclado. En este equipo, se combinan sacudidas oscilatorias con movimientos laterales para el triturado fino de las muestras. El **mortero de diamante Plattner**, mostrado en la Figura 35.2, se utiliza para la trituración de materiales duros y frágiles. Se fabrican con acero para herramienta endurecido y constan de una placa de base, un cuello intercambiable y una mano de mortero. La muestra se coloca sobre la placa, en el interior del cuello. Después, se coloca la mano en su lugar y se aplican varios golpes con un martillo; esto reduce el sólido a un polvo fino que se recoge sobre un papel después de desmontar el aparato.

35A.2. Mezclado de muestras sólidas

Es indispensable que los materiales sólidos se mezclen bien, para garantizar la distribución aleatoria de los componentes en las muestras analíticas. Un método habitual de mezclado de polvos consiste en hacer girar la muestra sobre una lámina de papel. Se coloca una cantidad de la sustancia en el centro y se la mezcla al levantar una esquina del papel en la medida necesaria para que las partículas de la muestra se desplacen a la esquina opuesta. Esta operación se repite muchas veces, alternando el levantamiento de cada una de las cuatro esquinas.

El mezclado efectivo de sólidos también se logra al hacer girar la muestra durante algún tiempo en un molino de bola o en una mezcladora en V con doble carcasa. Esta última consta de dos cilindros conectados, que forman un recipiente en forma de V donde alojar la muestra. Al hacer girar la mezcladora, la muestra se separa y combina de nuevo con cada rotación, lo que produce un mezclado muy eficiente.

Vale la pena resaltar que los materiales homogéneos triturados finamente pueden segregarse si se dejan inmóviles mucho tiempo, según el tamaño y la densidad de las partículas. Por ejemplo, los análisis de capas de un conjunto de soluciones que no se han utilizado durante varios años muestran la variación de la concentración del analito, de arriba abajo en el recipiente. Al parecer, la segregación se produce como consecuencia de vibraciones y de diferencias de densidad en los componentes de la muestra.

◄ Los materiales triturados finamente pueden segregarse después de estar inmóviles durante mucho tiempo.

35B HUMEDAD EN LAS MUESTRAS

Las muestras de laboratorio de materiales sólidos con frecuencia contienen agua que está en equilibrio con la atmósfera. En consecuencia, si no se toman precauciones especiales, la composición de la muestra depende de la humedad relativa y la temperatura ambiental en el momento de su análisis. Para hacer frente a esta variabilidad de composición, la práctica habitual consiste en eliminar la humedad de muestras sólidas antes de pesarlas o, si esto no es posible, llevar el contenido de agua hasta un nivel reproducible, que pueda duplicarse más adelante si es necesario. Tradicionalmente, el proceso de secado o deshidratación se logra al calentar la muestra en un horno convencional o de vacío, o bien almacenando la muestra en un desecador hasta humedad fija. Estos procesos se llevan a cabo hasta que el material se vuelve constante en su masa. Son tratamientos lentos, que frecuentemente requieren varias horas o incluso días. A fin de acelerar el secado, actualmente se utilizan hornos de microondas o lám-

paras de radiación infrarroja en la preparación de muestras[1]. Varias compañías ofrecen equipos para este tipo de tratamiento de muestras (Sección 36C).

Una alternativa para el secado de muestras antes de comenzar un análisis es la determinación del contenido de agua cuando se pesan para el propio análisis, de modo que sea posible corregir los resultados en relación a su peso seco. Así, en la mayoría de las ocasiones, los análisis son precedidos de algún tipo de tratamiento preliminar, diseñado para considerar la presencia del agua.

35B.1. Formas en las que se encuentra el agua en los sólidos

Agua esencial

El agua esencial es la que forma parte integral de un compuesto químico sólido en una cantidad estequiométrica como parte de un hidrato sólido estable, como $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

El agua de constitución es la que se forma cuando se descompone un sólido puro por calentamiento u otro tratamiento químico.

El **agua esencial** forma parte integral de la estructura molecular o cristalina de un compuesto en su estado sólido. Así pues, el agua de cristalización en un hidrato sólido estable (por ejemplo, $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ y $BaCl_2 \cdot 2H_2O$) es un tipo de agua esencial. El **agua de constitución** es un segundo tipo de agua esencial; es parte de compuestos que generan cantidades estequiométricas de agua cuando se calientan o descomponen de alguna otra manera. Son ejemplos de este tipo de agua el sulfato de hidrógeno e hidróxido de calcio, que al calentarse entran en equilibrio con la humedad atmosférica, como se muestra con las reacciones siguientes:

$$2KHSO_4(s) \rightleftharpoons K_2S_2O_7(s) + H_2O(g)$$
$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons CaO(s) + H_2O(g)$$

Agua no esencial

El agua no esencial es la retenida físicamente por un sólido.

El **agua no esencial** es la que retiene un sólido como consecuencia de una serie de fuerzas físicas. No es necesaria en la caracterización de la composición química de la muestra y, por tanto, no ocurre en ningún tipo de proporción estequiométrica.

El **agua adsorbida** es un tipo de agua no esencial que se retiene en la superficie de sólidos. El volumen adsorbido depende de la humedad, temperatura y área de la superficie específica del sólido. La adsorción del agua ocurre hasta cierto punto con todos los sólidos.

Un segundo tipo de agua no esencial es la denominada **agua absorbida**, que es parte de muchas sustancias coloidales, como el almidón, proteínas, carbón, minerales de zeolita y sílice. En contraste con la adsorción, el volumen de agua absorbida suele ser considerable, hasta del 20% o más de la masa total del sólido. Incluso los sólidos que contienen dicha proporción de agua *parecen* polvos perfectamente secos. El agua absorbida se mantiene como una fase condensada en los intersticios o capilares del sólido coloidal. Su cantidad en el sólido depende en gran parte de la temperatura y de la humedad.

Un tercer tipo de humedad no esencial es el **agua ocluida**, que es agua líquida atrapada en bolsas microscópicas ubicadas irregularmente en todos los cristales del sólido. Estas cavidades son frecuentes en minerales y rocas (así como en precipitados gravimétricos).

La humedad relativa es la proporción de la presión del vapor del agua en la atmósfera sobre su presión de vapor en el aire saturado con la humedad. A 25 °C, la presión parcial del agua en el aire saturado es de 23.76 torr. Así, cuando el aire contiene agua a una presión parcial de 6 torr, la humedad relativa es:

$\frac{6.00}{23.76} = 0.253$ (o el porcentaje de humedad relativa es del 25.3%)

35B.2. Efecto de la temperatura y la humedad en el contenido de agua de sólidos

En general, la concentración del agua en los sólidos tiende a disminuir conforme aumenta la temperatura y se reduce la humedad. La magnitud de estos efectos y la

[1] Véase una comparación de la reproducibilidad entre distintos métodos de secado en E. S. Berry, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 742.

velocidad con que se manifiestan difiere mucho según la forma en que se retenga el agua.

Compuestos que contienen agua esencial

La composición química de un compuesto que contiene agua esencial depende de la temperatura y de la humedad relativa. Por ejemplo, el cloruro de bario anhidro tiende a captar humedad atmosférica y formar uno de dos hidratos estables, lo que depende de la temperatura y de la humedad relativa. Los equilibrios respectivos son:

$$BaCl_2(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons BaCl_2 \cdot H_2O(s)$$

$$BaCl_2 \cdot H_2O(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons BaCl_2 \cdot 2H_2O(s)$$

A la temperatura ambiental y con una humedad relativa del 25-20%, la especie estable es el $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. La humedad relativa en muchos laboratorios está dentro de estos límites, de modo que el contenido de agua esencial del dihidrato, habitualmente, es independiente de las condiciones atmosféricas. La exposición del $BaCl_2$ o $BaCl_2 \cdot H_2O$ a estas condiciones produce cambios de composición que al final conducen a la formación del dihidrato. Sin embargo, en un día invernal muy seco (humedad relativa < 25%), la situación cambia; el dihidrato se vuelve inestable con respecto a la atmósfera y se pierde una molécula de agua, para formar la nueva especie estable $BaCl_2 \cdot H_2O$. Con humedad relativa menor del 8%, ambos hidratos pierden agua y el compuesto anhidro es la especie estable. Así, se observa que la composición de una muestra que contiene agua esencial depende, en gran medida, de la humedad relativa del medio.

◄ El contenido de agua esencial de un compuesto depende de la temperatura y de la humedad relativa del medio.

Muchos compuestos hidratados pueden convertirse a su estado anhidro mediante secado en horno a 100-120 °C durante 1-2 h. Es frecuente que este tratamiento preceda al análisis de muestras que contienen compuestos hidratados.



Figura 35.3. Isotermas típicas de adsorción y absorción.

Compuestos que contienen agua adsorbida

La Figura 35.3 muestra una **isoterma de adsorción**, en donde la la masa del agua adsorbida en un sólido se representa frente a la presión parcial del agua en la atmósfera circundante. El diagrama indica que la magnitud de la adsorción es particularmente sensible a cambios de la presión de vapor de agua con presiones parciales bajas.

La cantidad de agua adsorbida en un sólido disminuye conforme aumenta la temperatura del sólido y generalmente es cercana a cero cuando el sólido se calienta a más de 100 °C. La adsorción o la desorción de humedad suelen ocurrir con rapidez, de modo que es frecuente alcanzar el equilibrio en 5-10 min. La velocidad del proceso se observa durante el proceso de pesada de sólidos anhidros divididos finamente, cuando ocurre un aumento continuo de masa a no ser que el sólido esté contenido en un vaso tapado herméticamente.

El agua adsorbida se encuentra sobre la superficie de las partículas del material.

Compuestos que contienen agua absorbida

La proporción de humedad absorbida en un sólido coloidal varía mucho con las condiciones atmosféricas, como se muestra en la Figura 35.3. Sin embargo, en contraste con el comportamiento del agua adsorbida, el proceso de absorción puede requerir días o incluso semanas para alcanzar el equilibrio, en particular a temperatura ambiental. Además, las cantidades de agua retenidas con los dos procesos suelen ser muy distintas. Es característico que la humedad adsorbida equivalga a unas cuantas décimas del porcentaje de la masa del sólido, mientras que el agua absorbida puede comprender del 10% al 20%.

El agua absorbida está contenida en los intersticios de la estructura molecular de compuestos coloidales.

La cantidad de agua absorbida en un sólido también disminuye al calentarlo. Sin embargo, la eliminación completa de este tipo de humedad a 100 °C no es algo de

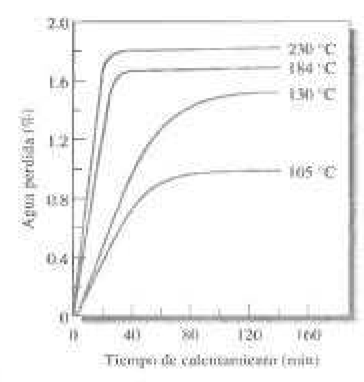


Figura 35.4. Eliminación de agua absorbida de un compuesto orgánico a distintas temperaturas. (Datos reproducidos con autorización de C. O. Willits, *Anal. Chem.*, **1951**, *23*, 1058. Copyright 1958 American Chemical Society.)

lo que se pueda tener certeza, como indican las curvas de secado de un compuesto orgánico en la Figura 35.4. Después de secar este material a 105 °C durante 70 min, su masa aparentemente se vuelve constante. Observe, sin embargo, que se elimina humedad adicional al incrementar todavía más la temperatura. Es probable que la deshidratación no se haya completado ni siquiera a 230 °C. Los analizadores de absorción de vapor comerciales permiten automatizar la adquisición de isotermas de absorción y desorción de humedad.

Compuestos que contienen agua ocluida

El **agua ocluida** está atrapada en bolsas microscópicas de sólidos, en particular en minerales y rocas.

La **descomposición** es un proceso en el que un material cristalino, que contiene agua ocluida, se rompe repentinamente durante el calentamiento por la acumulación de presión interna resultante de la formación de vapor.

El **agua ocluida** no está en equilibrio con la atmósfera y es, por tanto, insensible a los cambios de humedad atmosférica. El calentamiento de un sólido que contiene agua ocluida puede causar la difusión gradual de la humedad hacia la superficie, donde se evapora. Es frecuente que el calentamiento se acompañe de **descomposición**, proceso en el que los cristales del sólido se rompen repentinamente por la presión de vapor que crea la humedad contenida en sus cavidades internas.

35B.3. Secación de una muestra analítica

La forma de tratar la humedad en muestras sólidas depende de la información que se desee. Cuando se necesita la composición del material tal y como se recibió, la preocupación principal es que el contenido de humedad no se altere como consecuencia de la trituración y otras medidas preliminares de tratamiento y almacenamiento. Si los cambios son inevitables o muy probables, es frecuente que sea ventajoso determinar la pérdida de masa con la deshidratación mediante algún procedimiento reproducible (por ejemplo, el calentamiento hasta masa constante a 105 °C) inmediatamente después de recibida la muestra. Después, cuando llegue el momento del análisis, la muestra se deshidrata de nuevo a esa temperatura, de modo que puedan corregirse los datos respecto al original.

Se mencionó que el contenido de humedad de algunas sustancias cambia de manera considerable según las variaciones de humedad y temperatura. Los materiales coloidales que contienen grandes cantidades de humedad absorbida son especialmente sensibles a los efectos de estas variables. Por ejemplo, el contenido de humedad del almidón de las patatas varía entre el 10% y el 21% como consecuencia del

aumento de humedad relativa de un 20% a un 70%. Con este tipo de sustancias, es posible lograr datos analíticos comparables de un laboratorio a otro, o incluso en un mismo laboratorio, sólo mediante la especificación minuciosa del procedimiento para tener en cuenta el contenido de humedad. Por ejemplo, es frecuente deshidratar las muestras hasta masa constante a 105 °C o a otra temperatura especificada. Así, se emprenden análisis y se registran los resultados en relación al peso seco. Aunque tal procedimiento podría no corresponder a un sólido totalmente libre de agua, es habitual que disminuya el contenido de humedad hasta valores reproducibles.

35C DETERMINACIÓN DEL AGUA EN MUESTRAS

Es frecuente que la única manera cierta de obtener un resultado en relación al peso seco consista en determinar la humedad de un conjunto de muestras tomadas simultáneamente con la muestra problema. Existen varios métodos para determinar el agua en muestras sólidas. El más sencillo consiste es cuantificar la pérdida de masa después del calentamiento de la muestra a 100-110 °C (o alguna otra temperatura especificada) hasta que la masa de la muestra seca se vuelva constante. Desafortunadamente, este procedimiento sencillo no es del todo específico para el agua y se producen errores sistemáticos positivos cuantiosos en muestras que generan productos de descomposición volátiles (no incluida el agua) al calentarlos. Asimismo, este método puede causar errores negativos si se aplica a muestras que contienen humedad absorbida (por ejemplo, véase la Figura 35.4). Los métodos modernos de análisis térmico, como los análisis termogravimétricos, térmico diferenciales y la calorimetría de barrido diferencial, también se utilizan mucho en el estudio de la pérdida de agua y de diversas reacciones de descomposición en muestras sólidas[2].

Se han desarrollado varios métodos muy selectivos para la determinación de agua en muestras sólidas y líquidas. Uno de ellos, el método de Karl Fischer, se describe en la Sección 20C.5. Otros forman parte de las monografías de Mitchell y Smith[3].

TAREA EN LA RED

Navegue por **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, elija Web Works. Localice la sección del Capítulo 35 y encuentre el vínculo con *Handbook of Sample Preparation and Handling* de Spex CertiPrep, y en este último, la sección Pulverizing and Blending. Busque en ella información sobre pulverización y mezclado. Describa la manera en que la trituradora shatterbox pulveriza las muestras. ¿En qué se diferencia de un molino/mezcladora? ¿Qué tipos de muestras se trituran en los molinos/congeladores?

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

*35.1. Describa algunos errores que pueden surgir durante la etapa de preparación de muestras.

35.2. Diferencie

*(a) agua absorbida, adsorbida y ocluida.

(b) agua de cristalización y de constitución.

(c) agua esencial y no esencial.

(d) muestra bruta y de laboratorio (recuerde la Sección 8B).

[2] Véase D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, Capítulo 31. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.

[3] J. Mitchell Jr. y D. M. Smith, *Aquametry*, 2.ª ed., volúmenes 1-3. Nueva York: Wiley, 1977-1980.

35.3. ¿Por qué generalmente es aconsejable disminuir el tamaño de las partículas de la muestra bruta antes de producir la muestra de laboratorio para el análisis?

*35.4. ¿Qué tipos de contaminación y cambios en la composición pueden ocurrir durante el aplastamiento y la trituración?

35.5. **Problema desafío.** Dos métodos diferentes de preparación de muestras se comparan con una misma muestra para determinar si el método produce diferencias:

Método 1, Pb (ppm)	Método 2, Pb (ppm)
10.5	9.7
11.7	10.8
11.1	9.9
10.6	11.8
11.4	10.2
10.2	9.8
10.4	9.6

(a) Determine si las medias de las determinaciones de plomo se diferencian para un nivel de confianza del 95% en relación con los dos métodos.

(b) Con base en experiencia previa, se sabe que la media verdadera de esta muestra de plomo es de 11.3 ppm. ¿Existe una diferencia al nivel de confianza del 95% entre la media del método 1 y la verdadera o entre esta última y el método 2?

(c) Si las medias del párrafo (a) no se diferencian para un nivel de confianza del 95%, ¿es posible que uno de los métodos difiera del valor verdadero y el otro no? ¿Por qué?

(d) Según estos datos, determine si el valor 11.8 del método 2 es atípico con un nivel de confianza del 95%.

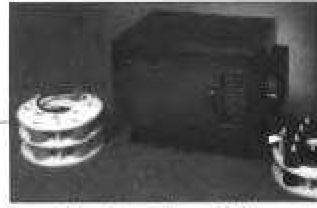
(e) ¿Cuánto tendría que separarse de la media el resultado del método 1 para considerarlo como valor atípico?

CAPÍTULO 36

Descomposición y disolución de muestras

Los sistemas de digestión por microondas se han convertido en sistemas muy utilizados para la descomposición de muestras. En la fotografía adjunta se muestra uno de estos sistemas, con vaso de reacción cerrado, para digestiones a alta presión. Se ilustra un horno de microondas que incluye un sistema de salida de vapores, junto con distintos rotores para las muestras, que pueden contener hasta 12. Los vasos de reacción para muestras de Teflón pueden utilizarse a temperaturas de hasta 2300 °C y presiones de 625 psi.

En este capítulo se consideran los métodos de descomposición y disolución para muestras reales. Se estudian las técnicas de descomposición con ácidos, microondas, combustión y fusión.



Por cortesía de Aurora Instruments, Vancouver, Columbia Británica, Canadá.

Muchas medidas analíticas se realizan con disoluciones (habitualmente acuosas) del analito. Aunque ciertas muestras se disuelven fácilmente en agua o en soluciones acuosas de ácidos o álcalis generales, otras precisan reactivos más potentes y tratamientos rigurosos. Por ejemplo, cuando se determinan el azufre y halógenos en un compuesto orgánico, la muestra debe ser sometida a temperaturas altas y reactivos potentes para romper los fuertes enlaces entre esos elementos y el carbono. De manera similar, es habitual que se requieran condiciones drásticas para destruir la estructura de silicato de un mineral silíceo y liberar sus iones para su análisis.

La elección correcta entre los diversos reactivos y técnicas de descomposición y disolución de muestras analíticas puede ser crítica para el éxito del análisis, en particular cuando se emplean sustancias refractarias o el analito está presente en cantidades traza. En este capítulo, se consideran primero los tipos de errores que pueden surgir en la descomposición y disolución de muestras analíticas. Posteriormente, se describen cuatro métodos generales para descomponer muestras sólidas y líquidas a fin de obtener una solución acuosa del analito. Estos cuatro métodos son: (1) calentamiento con soluciones acuosas de ácidos (en ocasiones, álcalis) fuertes en vasos abiertos; (2) calentamiento por microondas con ácidos; (3) ignición a alta temperatura en aire u oxígeno, y (4) fusión en medios de sales fundidas[1]. Estos métodos difieren en la temperatura a la cual se realizan y la potencia de los reactivos utilizados.

Una sustancia refractaria es un material resistente al calor y al ataque por agentes químicos fuertes.

[1] Véanse análisis extensos del tema en R. Bock, *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*. Nueva York: Wiley, 1979; Z. Sulcek y P. Povondra, *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1989; J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 1.7. Nueva York: McGraw-Hill, 1995.

36A FUENTES DE ERROR EN LA DESCOMPOSICIÓN Y DISOLUCIÓN

Son varios los agentes de error para el caso de la descomposición de las muestras. De hecho, es frecuente que estos errores limiten la exactitud que puede conseguir un análisis. Entre las fuentes de esos errores están las siguientes:

► En teoría, el reactivo elegido debe disolver toda la muestra, no sólo el analito.

1. **Disolución incompleta de los analitos.** En teoría, el tratamiento de la muestra debe disolverla por completo. Los intentos de lixiviación cuantitativa de analitos de un residuo insoluble generalmente fracasan, ya que se retienen partes del analito en el residuo.
2. **Pérdidas del analito por volatización.** Un problema importante en la disolución de muestras es la posibilidad de que se volatilice una parte del analito. Por ejemplo, el dióxido de carbono y el de azufre, así como el sulfuro, selenuro y telururo de hidrógeno generalmente se volatilizan cuando la muestra se disuelve en un ácido fuerte, mientras que el amoniaco suele perderse si se usa un reactivo alcalino. De manera similar, el ácido clorhídrico reacciona con silicatos y compuestos que contienen boro, de modo que se producen fluoruros volátiles. Los disolventes oxidantes fuertes suelen dar lugar a la formación de cloro, bromo o yodo, al tiempo que los solventes reductores producirían la volatilización de compuestos como la arsina, fosfina y estibina.

   Distintos elementos forman fluoruros volátiles que se pierden parcial o totalmente de las disoluciones de ácido clorhídrico calientes. Entre ellos se cuentan los cloruros de estaño(IV), germanio(IV), antimonio(III) y mercurio(II). Los oxicloruros de selenio y telurio también se volatilizan hasta cierto punto con ácido clorhídrico caliente. La presencia del ion cloruro en disoluciones concentradas calientes de los ácidos sulfúrico o perclórico puede causar pérdidas por volatización de bismuto, manganeso, molibdeno, talio, vanadio y cromo.

   Los ácidos bórico, nítrico y halogenados desaparecen de las disoluciones acuosas en ebullición. Asimismo, ciertos óxidos volátiles pueden perderse de soluciones ácidas calientes, incluyendo los tetraóxidos de osmio y rutenio y el heptóxido de renio.
3. **Introducción del analito como un contaminante del disolvente.** Generalmente, la masa de disolvente necesaria para disolver la muestra es mayor que la masa de la propia muestra en uno o dos órdenes de magnitud. Así, la presencia de la especie del analito en el disolvente, incluso en concentraciones bajas, puede causar un error significativo, en particular si el analito en la muestra está presente en cantidades traza.
4. **Introducción de contaminantes por reacción del disolvente con las paredes del vaso de reacción.** Esta fuente de error es habitual en las descomposiciones con fusión a alta temperatura. De nuevo, reviste importancia particular en el análisis de trazas.

36B DESCOMPOSICIÓN DE MUESTRAS CON ÁCIDOS INORGÁNICOS EN VASOS DE REACCIÓN ABIERTOS

Los reactivos más utilizados en la descomposición de muestras analíticas inorgánicas en vasos de reacción abiertos son los ácidos minerales. Mucho menos frecuente es la utilización de amoniaco y soluciones acuosas de hidróxidos de metales alcalinos. Habitualmente, una suspensión de la muestra en el ácido se calienta a la llama o en placa caliente hasta que la disolución se considere completa, por desaparición

total de la fase sólida. La temperatura de la descomposición es el punto de ebullición (o descomposición) del reactivo ácido.

36B.1. Ácido clorhídrico

El ácido clorhídrico concentrado es el disolvente por excelencia para muestras inorgánicas, si bien tiene aplicación limitada en la descomposición de materiales orgánicos. Se utiliza de forma general para disolver muchos óxidos metálicos, así como metales que se oxidan más fácilmente que el hidrógeno, y suele ser un mejor disolvente de óxidos que los ácidos oxidantes. El ácido clorhídrico concentrado es casi 12 M. Sin embargo, con su calentamiento se pierde HCl gaseoso hasta que queda una solución 6 M a ebullición constante (punto de ebullición cercano a 110 °C).

36B.2. Ácido nítrico

El ácido nítrico concentrado caliente es un oxidante fuerte que disuelve todos los metales comunes, salvo el aluminio y el cromo que se vuelven pasivos ante este reactivo por la formación de óxidos de superficie. Cuando se tratan aleaciones que contienen estaño, tungsteno o antimonio con el reactivo caliente, se forman óxidos hidratados ligeramente solubles, como el $SnO_2 \cdot 4H_2O$. Después de la coagulación, estos materiales coloidales se pueden separar de otras especies metálicas por filtración.

El ácido nítrico caliente, solo o en combinación con otros ácidos y agentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno y bromo, se utiliza ampliamente en la descomposición de muestras orgánicas para determinar su contenido de metales traza. Este proceso de descomposición, llamado **calcinación vía húmeda**, convierte la muestra orgánica en dióxido de carbono y agua. A menos que el proceso se efectúe en un vaso cerrado, se pierden parcial o totalmente, por volatización, elementos no metálicos del tipo de los halógenos, azufre y nitrógeno.

La calcinación vía húmeda es el proceso de descomposición oxidativa de muestras orgánicas mediante reactivos oxidantes líquidos, como el HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ o mezclas de esos ácidos.

36B.3. Ácido sulfúrico

Muchos materiales se descomponen y disuelven con ácido sulfúrico concentrado caliente, que debe en parte su efectividad como disolvente a su punto de ebullición alto (cercano a 340 °C). Numerosos compuestos orgánicos se deshidratan y oxidan a esa temperatura, con lo que con este tratamiento de calcinación húmeda se eliminan de las muestras en forma de dióxido de carbono y agua. También son numerosos los metales y aleaciones que son atacados por el ácido caliente.

36B.4. Ácido perclórico

El ácido perclórico caliente es un agente oxidante potente y ataca a diversas aleaciones de hierro y aceros inoxidables que no se ven afectados por otros ácidos minerales. Sin embargo, debe tenerse cuidado en la utilización de este reactivo, dada su *naturaleza potencialmente explosiva.* El ácido concentrado frío no es explosivo, al igual que las disoluciones diluidas calientes. *Pero se producen explosiones violentas cuando el ácido perclórico concentrado caliente entra en contacto con materiales orgánicos o sustancias inorgánicas fácilmente oxidables.* En virtud de esta propiedad, el reactivo concentrado debe calentarse sólo en recipientes especiales, recubiertos con vidrio o acero inoxidable, sin uniones, y con un sistema de niebla para lavar las paredes con agua. Un recipiente para ácido perclórico siempre debe tener su propio sistema de ventilación, independiente de los demás sistemas[2].

---

[2] Véase A. A. Schilt, *Perchloric Acid and Perchlorates.* Columbus, OH: G. Frederick Smith Chemical Company, 1979.

El ácido perclórico se comercializa como ácido desde el 60% al 72%. A 203 °C, se obtiene una mezcla de ebullición constante ($HClO_4$ al 72.4%).

36B.5. Mezclas oxidantes

Es posible lograr la combustión húmeda más rápidamente con la utilización de mezclas de ácidos o la adición de agentes oxidantes a un ácido mineral. Una muy conocida es el **agua regia**, mezcla que contiene tres volúmenes de ácido clorhídrico concentrado por uno de ácido nítrico. La adición de bromo o peróxido de hidrógeno a ácidos minerales suele incrementar su acción disolvente y acelerar la oxidación de materiales orgánicos en la muestra. También son útiles para este fin las mezclas de ácidos nítrico y perclórico, además de ser menos peligrosas que el ácido perclórico solo. Sin embargo, con estas últimas mezclas debe tenerse cuidado para evitar la evaporación de todo el ácido nítrico antes de completarse la oxidación del material orgánico. *Se han producido explosiones y lesiones graves por no tomar esta precaución.*

36B.6. Ácido fluorhídrico

El uso primordial del ácido fluorhídrico es la descomposición de minerales y rocas de silicato en la determinación de diversas especies, con excepción de la sílice. En este tratamiento, el silicio evoluciona en la forma de tetrafluoruro. Después de completada la descomposición, el exceso de ácido fluorhídrico se elimina por evaporación con ácidos sulfúrico o perclórico. Es frecuente que su eliminación completa sea indispensable para el éxito del análisis, ya que el ion fluoruro reacciona con diversos cationes y forma complejos muy estables, que interferirían en la determinación de los cationes. Por ejemplo, la precipitación del aluminio (como $Al_2O_3 \cdot xH_2O$) con el amoniaco es incompleta si el fluoruro está presente, incluso en cantidades pequeñas. Son tan frecuentes las grandes dificultades y la lentitud para eliminar las cantidades traza del ion fluoruro de una muestra que por lo general se desvanecen las características atractivas del ácido fluorhídrico como disolvente.

El ácido fluorhídrico se utiliza a veces con otros ácidos en el ataque a aceros difíciles de disolver con otros disolventes. El ácido fluorhídrico es muy tóxico, de modo que la disolución de muestras y la evaporación para eliminar el exceso de reactivo *deben efectuarse siempre con un sistema bien ventilado.* El ácido fluorhídrico *causa lesiones graves y dolorosas* al contacto con la piel. Sus efectos podrían no ser evidentes hasta varias horas después de la exposición. Si el ácido entra en contacto con la piel, la zona afectada debe lavarse de inmediato con agua abundante. En estos casos, también sería de utilidad el tratamiento con una disolución diluida de iones calcio, que precipitarán a los iones fluoruro.

36C DIGESTIONES EN HORNO DE MICROONDAS

El empleo de hornos de microondas para la descomposición de muestras orgánicas e inorgánicas, propuesto originalmente a mediados de 1970, es hoy día un método importante de preparación de muestras[3]. Las digestiones en horno de microondas pueden llevarse a cabo en vasos de reacción cerrados o abiertos, si bien los cerrados se utilizan más, pues permiten lograr temperaturas y presiones más altas.

[3] Véanse análisis más detallados de la preparación de muestras en hornos de microondas e instrumentación comercial en H. M. Kingston y S. J. Haswell, *Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications*, Washington, DC: American Chemical Society, 1997; B. E. Erickson, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 467A-471A; R. C. Richter, D. Link y H. M. Kingston, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 31A-37A.

Una de las ventajas principales de la digestión por microondas, en comparación con los métodos convencionales de llama o placa caliente (sin tener en cuenta el tipo de recipiente de reacción), es la rapidez. Por lo general, las digestiones por microondas, incluso para las muestras difíciles, pueden lograrse en 5-10 min, mientras que para lograr los mismos resultados por calentamiento con llama o placa caliente se precisan varias horas. La diferencia se debe al distinto mecanismo, entre los dos métodos, de transferencia de energía a las moléculas de la disolución. La transferencia ocurre por conducción en el método convencional. Los vasos de reacción empleados en el calentamiento conductivo suelen ser conductores deficientes, de modo que se requiere tiempo para calentar el vaso y luego transferir por conducción el calor a la disolución. Además, como consecuencia de la convección en la disolución, sólo una pequeña parte del líquido se mantiene a la temperatura del vaso y, por lo tanto, en su punto de ebullición. En contraste, la energía de las microondas se transfiere directamente a todas las moléculas de la disolución casi de forma simultánea, sin calentamiento del vaso. Así pues, se alcanzan muy rápidamente temperaturas de ebullición en toda la disolución.

Como se indicó anteriormente, una de las ventaja de utilizar vasos de reacción cerrados para la digestión por microondas es poder conseguir temperaturas más altas como resultado de la mayor presión. Además, se evitan las pérdidas por evaporación, de modo que se utilizan cantidades mucho menores de reactivo y, por lo tanto, se disminuyen las interferencias por contaminantes del reactivo mismo. Una ventaja adicional de las digestiones de este tipo es que prácticamente se elimina la pérdida de componentes volátiles de las muestras. Por último, la digestión en microondas con recipientes cerrados suele ser de fácil automatización, lo que disminuye el tiempo necesario del operador en la preparación de muestras para análisis.

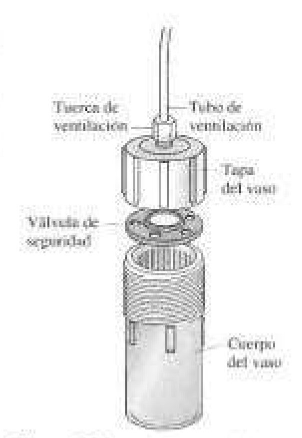


Figura 36.1. Vaso de presión moderada para la digestión en horno microondas. (Por cortesía de CEM Corp., Matthews, NC.)

36C.1. Vaso de reacción para digestión a presión moderada

Los vasos para digestión con microondas se fabrican con materiales de baja pérdida, que son transparentes a las microondas. Estos materiales también deben ser termoestables y resistentes al ataque químico de los diversos ácidos empleados. El Teflón es un material casi idóneo para muchos de los ácidos más utilizados. Es transparente a las microondas, tiene punto de fusión cercano a 300 °C y no lo ataca ninguno de los ácidos comunes. Sin embargo, los ácidos sulfúrico y fosfórico poseen puntos de ebullición superiores al de fusión del Teflón, lo que significa que debe tenerse cuidado para controlar la temperatura durante la digestión con estos ácidos. Para estos casos se suelen utilizar los vasos de reacción de vidrio de cuarzo o borosilicato, en lugar de los recipientes de Teflón. Pero su desventaja es que los ataca el ácido fluorhídrico, reactivo muy utilizado para descomponer silicatos y aleaciones refractarias.

La Figura 36.1 muestra un esquema de un vaso de digestión cerrado disponible en el comercio para su uso con hornos de microondas. Consta de un cuerpo de Teflón, tapa y válvula de escape de seguridad diseñada para operar a 120 ± 10 psi. Cuando se llega a esa presión, la válvula de seguridad se abre y después se cierra.

36C.2. Reactores para microondas de alta presión

En la Figura 36.2 se muestra el diagrama de un reactor para microondas comercial, diseñado para operar a 80 atm, es decir, diez veces la presión que toleran los vasos de reacción de presión moderada descritos en la sección anterior. La temperatura máxima recomendada con este dispositivo es de 250 °C. El cuerpo del reactor es de paredes gruesas y se fabrica de un polímero transparente a las microondas. La digestión se lleva a cabo en un recipiente de Teflón que está a su vez incluido en el interior del reactor. El reactor incluye en la tapa una arandela de Teflón en forma de

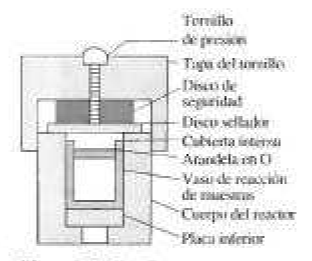


Figura 36.2. Reactor para digestión en horno de microondas a alta presión. (Por cortesía de Parr Instrument Co., Moline, IL.)

anillo, que se asienta con un reborde en el exterior del revestimiento y su tapa cuando se atornilla la coraza de retención. En caso de presión excesiva, se deforma la arandela y el exceso de presión comprime el disco sellador, lo que permite el escape de los gases al entorno. La muestra puede resultar afectada en tal situación. La presión interna en el reactor puede valorarse de manera aproximada según la distancia que sobresale el tornillo de presión respecto de la tapa. Este reactor de microondas es particularmente útil en la disolución de materiales muy refractarios, que se descomponen de manera incompleta en los vasos de reacción para presión moderada anteriormente descritos.

La digestión de aleaciones y metales en reactores de microondas a alta presión se acompaña de riesgo de explosión por la producción de gas hidrógeno. Los materiales de revestimiento de polímeros comunes podrían no alcanzar las temperaturas necesarias para la descomposición completa de los materiales orgánicos. Otra limitación es que muchos reactores de alta presión están limitados en el tamaño de la muestra a menos de 1 g de material. También es necesario dejar que transcurra tiempo para el enfriamiento y despresurización.

36C.3. Digestiones a presión atmosférica

Las limitaciones de los sistemas de digestión en microondas con reactores cerrados recién mencionadas han llevado al desarrollo de unidades que operan a presión atmosférica, frecuentemente denominados sistemas de vaso de reacción abierto. Estos sistemas no incluyen un horno, sino una cavidad de microondas localizadas. Es posible purgarlas con gases y están equipadas con tubería para la inserción y extracción de reactivos. Desaparece la preocupación por la seguridad relacionada con reacciones de formación de gases durante el proceso de digestión, ya que los sistemas operan a presión atmosférica. Incluso existen sistemas de flujo, para la disolución en línea antes de la introducción de muestras en llamas o plasmas acoplados inductivamente, para determinaciones espectroscópicas atómicas.

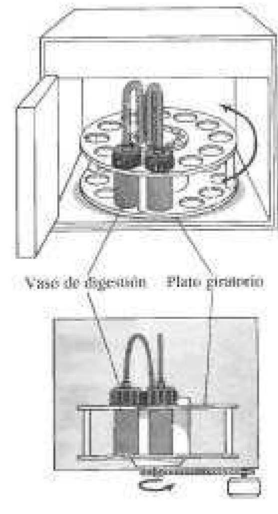


Figura 36.3. Horno de microondas diseñado para utilización de 12 vasos de reacción del tipo mostrado en la Figura 36.1. (Por cortesía de CEM Corp., Matthews, NC.)

36C.4. Hornos de microondas

En la Figura 36.3 se muestra el esquema de un horno de microondas diseñado para el calentamiento simultáneo de 12 vasos de reacción a presión moderada, como los descritos en la Sección 36C.1. Los vasos se mantienen en un plato giratorio de rotación de continua 360°, de modo que la energía promedio que recibe cada vaso es aproximadamente la misma.

36C.5. Hornos de cámara de microondas

En los últimos años se han desarrollado hornos de microondas para fusiones y calcinación vía seca de muestras que contienen grandes cantidades de materia orgánica antes de su disolución con ácidos. Estos hornos constan de una pequeña cámara de carburo de silicio rodeada de aislamiento de cuarzo. Cuando se enfocan las microondas en esta cámara, se alcanzan temperaturas de 1000 °C en 2 min. La ventaja de este tipo de horno en relación con uno convencional es la velocidad con la que se logran temperaturas altas. En contraste, los hornos convencionales suelen operar de manera continua, en virtud del tiempo necesario para alcanzar la temperatura necesaria. Además, con estos hornos de cámara de microondas no se queman los serpentines de calentamiento, como a veces sucede con los hornos convencionales. Por último, el operador no está expuesto a altas temperaturas cuando introduce o extrae las muestras. Una desventaja de estos hornos de cámara de microondas es

el pequeño volumen de la cámara de calentamiento, en la que generalmente la cavidad se limita a un crisol de tamaño medio.

36C.6. Aplicaciones de las digestiones con microondas

Durante el último cuarto de siglo, en la literatura especializada han ido apareciendo cientos de informes sobre la utilización de las digestiones con vasos de reacción cerrados en hornos de microondas y con los reactivos que se describen en la sección 36B. Estas aplicaciones corresponden a dos categorías: (1) digestiones oxidativas de muestras orgánicas y biológicas (calcinación vía húmeda), y (2) digestiones de materiales inorgánicos refractarios de tipo industrial. En ambos casos, esta nueva técnica está sustituyendo a otros métodos convencionales más antiguos, en virtud de los enormes ahorros económicos que resultan de la disminución significativa del tiempo. El empleo de la digestión a presión atmosférica también se ha extendido durante estos últimos años.

36D MÉTODOS DE COMBUSTIÓN PARA DESCOMPOSICIÓN DE MUESTRAS ORGÁNICAS[4]

36D.1. Combustión sobre llama abierta (calcinación vía seca)

El método más sencillo de descomposición de una muestra orgánica antes de la determinación de los cationes que contiene, es el calentamiento de la muestra sobre una llama en un cuenco o crisol abiertos, hasta que todo el material de carbono se ha oxidado a dióxido de carbono. Es frecuente que se requiera calor al rojo vivo para completar la oxidación. El análisis de los componentes no volátiles se lleva a cabo disolviendo el sólido residual. Desafortunadamente, siempre existe una incertidumbre considerable sobre la cuantificación de la recuperación de los supuestos elementos no volátiles de una muestra calcinada de esta manera. Es probable que algunas pérdidas resulten del atrapamiento de partículas divididas finamente en las corrientes de convección, alrededor del crisol. Además, diversos compuestos metálicos volátiles se perderían durante la ignición. Por ejemplo, el cobre, hierro y vanadio se volatilizan de manera apreciable cuando se utiliza este método con compuestos que contienen porfirina.

La calcinación vía seca es el proceso de oxidación de una muestra orgánica con oxígeno o aire a altas temperaturas, lo que deja el componente inorgánico para análisis.

Aunque la combustión con llama abierta es el método más sencillo de descomposición de compuestos orgánicos, es frecuente que también sea el menos fiable. No debe utilizarse a falta de pruebas que demuestren su aplicabilidad para un determinado tipo de muestra.

36D.2. Métodos de tubo de combustión

Varios componentes elementales importantes y comunes de compuestos orgánicos se convierten en productos gaseosos cuando la muestra se piroliza en presencia de oxígeno. Si se tiene un equipo idóneo, es posible atrapar estos compuestos volátiles de manera cuantitativa, con lo que están disponibles para el análisis del elemento que interese. El calentamiento se suele realizar en un tubo de combustión de vidrio

[4] Véase un estudio amplio y completo del tema en T. S. Ma y R. C. Rittner, *Modern Organic Elemental Analysis*. Nueva York: Marcel Dekker, 1979.

o cuarzo, por el que pasa un flujo de gas portador. Ese flujo transporta los productos volátiles a las partes del equipo donde se produce la separación y se retienen para su medida; el gas mismo también podría servir como agente oxidante. Los elementos susceptibles de este tipo de tratamiento son el carbono, hidrógeno, nitrógeno, halógenos, azufre y oxígeno.

Los analizadores de tubo de combustión automatizados están disponibles para la determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno, o de carbono, hidrógeno y oxígeno, de una sola muestra[5]. Esencialmente, el sistema no requiere atención del operador y el análisis se completa en menos de 15 min. En uno de estos analizadores, la muestra se enciende en un flujo de helio y oxígeno, para luego pasar sobre un catalizador de oxidación que consta de una mezcla de vanadato y tungstato de plata. Los halógenos y el azufre se eliminan con un empaquetado de sales de plata. Otro empaquetado, de cobre caliente, se localiza en el extremo del tren de combustión para extraer el oxígeno y convertir los óxidos de nitrógeno en nitrógeno. El gas de salida, compuesto de una mezcla de agua, dióxido de carbono, nitrógeno y helio, se recoge en una especie de bombilla de vidrio. El análisis de la mezcla se logra con tres medidas de conductividad térmica (véase la Sección 31A.4). La primera se realiza con la mezcla intacta; la segunda, con la mezcla después de eliminar el agua mediante el paso del gas por un agente deshidratante, y la tercera después de extraer el dióxido de carbono con un absorbente. La relación de la conductividad térmica con la concentración es lineal y la pendiente de la curva para cada componente se establece mediante calibración con un compuesto puro, como la acetanilida.

36D.3. Combustión con oxígeno en un recipiente sellado

Un método relativamente directo de descomposición de muchas sustancias orgánicas es la combustión con oxígeno en un recipiente sellado. Los productos de la reacción se absorben en un disolvente adecuado antes de abrir el vaso de reacción y después se analizan por métodos habituales ordinarios.

Un aparato que resalta por su sencillez para estas oxidaciones es el que propuso Schöniger (Figura 36.4)[6]. Consta de un matraz de pared gruesa con capacidad de 300-1000 ml con un tapón de vidrio con junta, al que se acopla un gancho-cesta de platino, con capacidad para 2-200 mg de muestra. Si la sustancia que se analiza es un sólido, se envuelve en un trozo de papel de filtro, de bajo contenido en cenizas, cortado en la forma que se muestra en la Figura 36.4. Las muestras líquidas se pesan

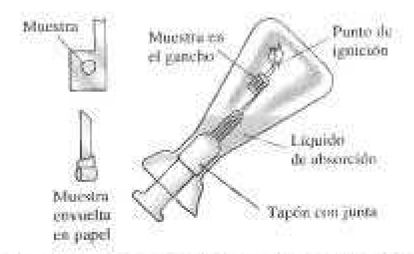


Figura 36.4. Aparato de combustión de Schöniger. (Por cortesía de Thomas Scientific, Swedesboro, NJ.)

[5] Véase una descripción de estos instrumentos en los Capítulos 2, 3 y 4 de la referencia de la nota anterior.
[6] W. Schöniger, *Mikrochim. Acta*, **1955**, *123*; **1956**, *869*. Véanse también los artículos de recopilaciones de A. M. G. MacDonald, en *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, C. N. Reilley (ed.), Volumen 4, p. 75. Nueva York: Interscience, 1965.

en cápsulas de gelatina, que luego se envuelven de manera similar. La «cola» de papel sirve como punto de ignición.

Un pequeño volumen de la solución de absorción (en muchos casos, carbonato de sodio) se coloca en el matraz y el aire de este último se desplaza con oxígeno. Se enciende la cola del papel, se introduce rápidamente el tapón en el matraz y se invierte este último para impedir el escape de los productos de oxidación volátiles. De ordinario, la reacción procede rápidamente, catalizada por el gancho-cesta de platino que rodea a la muestra. Durante la combustión, se cubre el matraz para minimizar los daños en caso de explosión.

Después del enfriamiento, se sacude vigorosamente el matraz y se desmontan sus componentes. Después se enjuagan con minuciosidad las superficies internas y se emprende el análisis de la disolución resultante. Este procedimiento se ha aplicado a la determinación de halógenos, azufre, fósforo, flúor, arsénico, boro, carbono y diversos metales en compuestos orgánicos.

36E DESCOMPOSICIÓN DE MATERIALES INORGÁNICOS CON FUNDENTES

Muchas sustancias comunes (en particular, silicatos, algunos óxidos minerales y unas cuantas aleaciones de hierro) se atacan lentamente, y si acaso lo hacen, con los métodos estudiados hasta este punto. En estos casos, está indicado recurrir a un medio de sal fundida. Se mezcla la muestra con una sal de un metal alcalino, llamada *fundente*, y la combinación se funde para formar un producto hidrosoluble, llamado *fundido*. Los fundentes descomponen muchas sustancias, en virtud de las altas temperaturas necesarias para su utilización (300-1000 °C) y las concentraciones altas de reactivos que tienen contacto con la muestra.

Siempre que sea posible, se tiende a evitar los fundentes debido al posible peligro y por distintas desventajas. Entre éstas se incluye la posible contaminación de la muestra por impurezas del fundente. Esta posibilidad se agrava debido a la cantidad relativamente grande de fundente (por lo general, al menos diez veces la masa de la muestra) necesaria para una fusión adecuada. Más aún, al disolver el fundido la solución acuosa resultante tiene un alto contenido de sal, lo que causaría dificultades en los pasos consecutivos del análisis. Además, la temperatura alta necesaria para la fusión aumenta el riesgo de pérdidas por volatilización. Por último, el recipiente donde se efectúa la fusión se ataca inevitablemente hasta cierto punto por el fundente, de lo que resulta una vez más la contaminación de la muestra.

◀ Aunque muy efectivos como solventes, los fundentes introducen concentraciones altas de especies iónicas en las soluciones acuosas del fundido.

En el caso de una muestra que sólo contenga una pequeña fracción del material que se disuelve con dificultad, es práctica habitual utilizar primero un reactivo líquido; posteriormente, el residuo no descompuesto se aísla por filtración y se fusiona con una cantidad relativamente pequeña de un fundente adecuado. Después del enfriamiento, la sustancia fundida se disuelve y combina con la porción principal de la muestra.

36E.1. Ejecución de la fusión

La muestra, en forma de polvo muy fino, se mezcla completamente con un exceso de diez veces del fundente. Es habitual que el mezclado se lleve a cabo en el crisol donde se realiza la fusión. El tiempo necesario para la fusión misma puede variar desde unos cuantos minutos hasta horas. La producción de un fundido color claro indica que se ha terminando la digestión, si bien no siempre es evidente.

Cuando se completa la fusión, se deja que la masa se enfríe lentamente; justo antes de que se solidifique, se mueve el crisol para distribuir el sólido sobre su pared y producir una capa fina del fundido, fácil de retirar.

36E.2. Tipos de fundentes

Salvo contadas excepciones, los fundentes habituales en el análisis son compuestos de metales alcalinos. Los carbonatos, hidróxidos, peróxidos y boratos de metales alcalinos son fundentes alcalinos empleados para el ataque de materiales ácidos. Los fundentes ácidos abarcan pirosulfato, fluoruros ácidos y óxido bórico. Si se requiere un fundente oxidante, es posible utilizar el peróxido de sodio. Una alternativa es mezclar pequeñas cantidades de nitratos o cloratos alcalinos con carbonato de sodio.

Las propiedades de los fundentes de uso común se recogen en la Tabla 36.1.

Carbonato de sodio

Los silicatos y otros materiales refractarios pueden descomponerse mediante calentamiento a 1000-1200 °C con carbonato de sodio. Por lo general, este tratamiento convierte los componentes catiónicos de la muestra en carbonatos u óxidos solubles en ácido, y los componentes no metálicos, en sales solubles de sodio. Las fusiones de carbonatos son normalmente llevadas a cabo en crisoles de platino.

Pirosulfato de potasio

El pirosulfato de potasio es un fundente ácido muy fuerte de utilidad particular para el ataque de los óxidos metálicos menos tratables. Las fusiones con este reactivo se efectúan a unos 400 °C, temperatura con la que ocurre la evolución lenta del trióxido de azufre muy ácido:

$$K_2S_2O_7 \rightarrow K_2SO_4 + SO_3(g)$$

TABLA 36.1

Fundentes comunes

Fundente	Punto de fusión (°C)	Tipo de crisol para la fusión	Tipos de sustancias digeridas
Na_2CO_3	851	Pt	Silicatos y muestras que contengan sílice, muestras que contengan aluminio, fosfatos y sulfatos apenas solubles.
Na_2CO_3 + un agente oxidante como KNO_3, $KClO_3$ o Na_2O_2	—	Pt (no con Na_2O_2), Ni	Muestras que requieren un medio oxidante; es decir, muestras que contienen S, As, Sb, Cr, etc.
$LiBO_2$	849	Pt, Au, carbono de vidrio	Fundente alcalino fuerte para silicatos, muchos minerales, escorias y cerámicas.
NaOH o KOH	318 380	Au, Ag, Ni	Fudentes alcalinos fuertes para silicatos, carburo de silicio y ciertos minerales (su limitación principal es la pureza de los reactivos).
Na_2O_2	Se descompone	Fe, Ni	Fundente oxidante alcalino fuerte para sulfuros; aleaciones de Fe, Ni, Cr, Mo, W y Li insolubles en ácidos; aleaciones de platino; Cr, Sn, Zr; minerales.
$K_2S_2O_7$	300	Pt, porcelana	Fundente ácido para óxidos ligeramente solubles y muestras que contengan óxidos.
B_2O_3	577	Pt	Fundentes ácidos para silicatos y óxidos donde se determinen metales alcalinos.
$CaCO_3$ + NH_4Cl	—	Ni	El calentamiento del fundente produce una mezcla de CaO y $CaCl_2$; se utiliza para digerir silicatos para la determinación de metales alcalinos.

El pirosulfato de potasio puede prepararse por calentamiento del hidrógeno sulfato de potasio:

$$2KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_7 + H_2O$$

Metaborato de litio

El metaborato de litio, $LiBO_2$, solo o mezclado con tetraborato de litio, tiene una aplicación importante en el ataque de minerales de alúmina y silicatos refractarios, particularmente para la espectroscopia de absorción atómica (AAS), emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y en determinaciones de absorción o emisión de rayos X. Estas fusiones generalmente se llevan a cabo en crisoles de grafito o platino, a unos 900 °C. El vidrio resultante al enfriarse el fundido puede utilizarse directamente para las medidas de fluorescencia de rayos X. También es muy soluble en ácidos minerales. Después de disolver el fundente, se elimina el óxido bórico por evaporación de la solución hasta sequedad, con alcohol metílico; en el proceso, se destila metilborato, $B(OCH_3)_3$.

TAREA EN LA RED

WWWWWWWWW
WWWWWWWWWW
WWWWWWWWWW

Navegue por **http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/**. En el menú Chapter Resources, elija Web Works. Localice la sección del Capítulo 36 y el vínculo con los sistemas de digestión por microondas. Busque información sobre la comparación de los sistemas de digestión con microondas en vaso de reacción abierto con los sistemas de reactor cerrado. Resuma las ventajas y desventajas de ambas técnicas.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

*36.1. Diferencie entre combustión seca y húmeda.

36.2. ¿Qué es un fundente y cuándo se emplea?

*36.3. ¿Qué fundentes son adecuados para la determinación de metales alcalinos en silicatos?

36.4. ¿Qué fundente se utiliza comúnmente para la descomposición de ciertos óxidos refractarios?

*36.5. ¿En que condiciones es probable que sea un riesgo el empleo de ácido perclórico?

36.6. Indique cómo se descomponen compuestos orgánicos para determinación de

*(a) halógenos

(b) azufre

*(c) nitrógeno

(d) especies de metales pesados

36.7. Indique tres ventajas principales de la digestión por microondas.

36.8. ¿Cuáles son las limitaciones principales de las digestiones con microondas a alta presión en reactor cerrado?

APÉNDICE 1

Bibliografía de Química Analítica

Tratados

El término *tratado* significa aquí una presentación amplia de una o más áreas de la química analítica.

N. H. Furman and F. J. Welcher, Eds., *Standard Methods of Chemical Analysis*, 6th ed. New York: Van Nostrand, 1962-1966. En cinco partes; dedicado a aplicaciones específicas.

I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., *Treatise on Analytical Chemistry*. New York: Wiley, 1961-1986. Part I, 2nd ed. (14 volúmenes) está dedicado a teoría; Part II (17 volúmenes) sobre métodos analíticos para compuestos orgánicos e inorgánicos; Part III (4 volúmenes) trata de la química analítica en la industria.

Robert A. Meyers, Ed., *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*. New York: Wiley, *2000*. Un trabajo de 15 volúmenes, referencia para todas las áreas de química analítica.

B. W. Rossiter and R. C. Baetzold, Eds., *Physical Methods of Chemistry*, 2nd ed. New York: Wiley, 1986-1993. Esta serie consiste en 12 volúmenes dedicados a varios tipos de medidas realizadas por físicos y químicos.

C. L. Wilson and D. W. Wilson, Eds., *Comprehensive Analytical Chemistry*. New York: Elsevier, 1959-2003. Hasta 2003 han aparecido 39 volúmenes de este trabajo.

Métodos oficiales de análisis

Estas publicaciones son a menudo volúmenes sencillos que proporcionan una fuente útil de métodos analíticos para la determinación de sustancias específicas en artículos comerciales. Los métodos han sido desarrollados por varias sociedades científicas y sirven de estándares en arbitraje así como en juicios.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater; 20th ed., L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, and A. D. Eaton, Eds. New York: American Public Health Association, 1998.

Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing Materials. Este trabajo de 70 volúmenes se revisa anualmente y contiene métodos de análisis químicos y físicos. Los volúmenes 3.05 y 3.06, Analytical Chemistry for Metals, Ores and Related Materials, son fuentes particularmente útiles.

C. A. Watson, *Official and Standardized Methods of Analysis*, 3rd ed. London: Royal Society of Chemistry, 1994.

Official Methods of Analysis, 17th ed. Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists, *2002*. Es una fuente muy útil de métodos para materiales como drogas, alimentos, pesticidas, productos agrícolas, vitaminas y nutrientes.

Revisiones

Las revisiones citadas a continuación son de carácter general en la especialidad. Además, hay algunas revisiones específicas dedicadas a los avances en áreas concretas como la cromatografía, electroquímica, espectrometría de masas y algunas otras.

Analytical Chemistry, Fundamental Reviews, American Chemical Society. Washington DC. Estas revisiones aparecen en años impares en el volumen de junio de *Analytical Chemistry*. Incluyen la mayoría de los desarrollos más significativos en química analítica realizados en los dos últimos años.

Analytical Chemistry, Application Reviews, American Chemical Society. Washington DC. Estas revisiones aparecen en años impares en el volumen de junio de *Analytical Chemistry*. Los artículos están dedicados a trabajos recientes en áreas específicas como el análisis de aguas, química clínica, productos del petróleo y contaminación del aire.

Critical Reviews in Analytical Chemistry, CRC Press, Boca Raton, FL. Esta publicación proporciona artículos dedicados a los últimos desarrollos en el análisis de sustancias bioquímicas.

Reviews in Analytical Chemistry, Freund Publishing, Tel Aviv. Revista dedicada a revisiones en la especialidad.

Compilaciones de tablas

A. J. Bard, R. Parsons, and T. Jordan, Eds., *Standard Potentials in Aqueous Solution*. New York: Marcel Dekker, 1985.

J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*. New York: McGraw-Hill, 1995.

A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants*. New York: Plenum Press, 1974-1989. Seis volúmenes.

G. Milazzo, S. Caroli, and V. K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potential*. New York: Wiley, 1978.

Libros de texto de Química Analítica e Instrumental Avanzada

J. N. Butler, *Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach*. Reading, MA: Addison-Wesley, 1964.

J. N. Butler, Ionic *Equilibrium: Solubility and pH Calculations*. New York: Wiley, 1998.

G. D. Christian and J. E. O'Reilly, *Instrumental Analysis*, 2nd ed. Boston: Allyn and Bacon, 1986.

W. B. Guenther, *Unified Equilibrium Calculations*. New York: Wiley, 1991.

H. A. Laitinen and W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1975.

F. A. Settle, Ed., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997.

D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1998.

H. Strobel and W. R. Heineman, *Chemical Instrumentation: A Systematic Approach*, 3rd ed. Boston: Addison-Wesley, 1989.

Monografías

Se encuentran disponibles cientos de monografías dedicadas a áreas especializadas de la química analítica. En general, los autores son expertos y las monografías son una fuente excelente de información. Aquí se enumeran algunas monografías representativas de varias áreas.

Métodos gravimétricos y valoraciones

M. R. F. Ashworth, *Titrimetric Organic Analysis*. New York: Interscience, 1965. Dos volúmenes.

R. de Levie, *Aqueous Acid-Base Equilibria and Titrations*. Oxford: Oxford University Press, 1999.

L. Erdey, *Gravimetric Analysis*. Oxford: Pergamon, 1965.

J. S. Fritz, *Acid-Base Titration in Nonaqueous Solvents*. Boston: Allyn and Bacon, 1973.

W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright, and J. I. Hoffman, *Applied Inorganic Analysis*, 2nd ed. New York: Wiley, 1953, Reeditado en 1980.

I. M. Kolthoff, V. A. Stenger, and R. Belcher, *Volumetric Analysis*. New York: Interscience, 1942-1957. Tres volúmenes.

T. S. Ma and R. C. Rimer, *Modern Organic Elemental Analysis*. New York: Marcel Dekker, 1979.

Safarik and Z. Stransky, *Titrimetric Analysis in Organic Solvents*. Amsterdam: Elsevier, 1986.

E. P. Serjeant, *Potentiometry and Potentiometric Titrations*. New York: Wiley, 1984.

W. Wagner and C. J. Hull, *Inorganic Titrimetric Analysis*. New York: Marcel Dekker, 1971.

Análisis orgánico

S. Siggia and J. G. Hanna, *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*, 4th ed. New York: Wiley, 1979.

F. T. Weiss, *Determination of Organic Compounds: Methods and Procedures*. New York: Wiley-Interscience, 1970.

Métodos espectrométricos

D. F. Boltz and J. A. Howell, *Colorimetric Determination of Nonmetals*, 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 1978.

Jose A. C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*. Weinheim: Cambridge University Press: Wiley- VCH, 2002.

S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1999.

J. D. Ingle and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.

L. H. J. Lajunen, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992.

J. R. Lakowiz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Press, 1999.

A. Montaser and D. W. Golightly, Eds., *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy*, 2nd ed. New York: Wiley-VCH, 1992.

A. Montaser, Ed., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. New York: Wiley, 1998.

E. B. Sandell and H. Onishi, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 4th ed. New York: Wiley, 1978-1989. Dos volúmenes.

S. G. Schulman, Ed., *Molecular Luminescence Spectroscopy*. New York: Wiley, 1985. En dos partes.

F. D. Snell, *Photometric and Fluorometric Methods of Analysis*. New York: Wiley, 1978-1981. Dos volúmenes.

Métodos electroanalíticos

A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed. New York: Wiley, 2001.

P. T. Kissinger and W. R. Heinemann, Eds., *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1996.

J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed. New York: Interscience, 1954.

D. T. Sawyer, A. SobkoWlak, and J. L. Roberts, Jr. *Experimental Electrochemistry for Chemists*, 2nd ed. New York: Wiley, 1995.

J. Wang, *Analytical Electrochemistry*. New York: Wiley, 2000.

Separaciones analíticas

K. Anton and C. Berger, Eds., *Supercritical Fluid Chromatography with Packed Columns, Techniques and Applications*. New York: Dekker, 1998.

M. Caude and D. Thiebaut, Eds., *Practical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*. Amsterdam: Harwood, 2000.

P. Camilleri, Ed., *Capillary Electrophoresis: Theory and Practice*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1993.

B. Fried and J. Sherma, *Thin Layer Chromatography*, 4th ed. New York: Marcel Dekker, 1999.

J. C. Giddings, *Unified Separation Science*. New York: Wiley, 1991.

E. Katz, *Quantitative Analysis Using Chromatographic Techniques*. New York: Wiley, 1987.

M. McMaster and C. McMaster, GC/MS: A *Practical User's Guide*. New York: Wiley-VCH, 1998.

H. M. McNair and J. M Miller, *Basic Gas Chromatography*. New York: Wiley, 1998.

W. M. A. Niessen, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1999.

M. E. Schimpf, K. Caldwell, and J. C. Giddings, Eds., *Field-Flow Fractionation Handbook*. New York: Wiley, 2000.

R. P. W. Scott, *Introduction to Analytical Gas Chromatography*, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1997.

R. P. W. Scott, *Liquid Chromatography for the Analyst*. New York: Marcel Dekker, 1995.

R. M. Smith, *Gas and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry*. New York: Wiley, 1988.

L. R. Snyder and J. J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 3rd. ed. New York: Wiley, 1996.

R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*. New York: Academic Press, 2000.

Varios

R. G. Bates, *Determination of pH: Theory and Practice*, 2nd ed. New York: Wiley, 1973.

R. Bock, *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*. New York: Wiley, 1979.

G. D. Christian and J. B. Callis, *Trace Analysis*. New York: Wiley, 1986.

J. L. Devore and N. R. Farnum, *Applied Statistics for Engineers and Scientists*. Belmont, CA: Duxbury Press at Brooks Cole Publishing Co., 1999.

H. A. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*. New York: Wiley, 1988.

D. Perez-Bendito and M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*. New York: Halsted Press-Wiley, 1988.

D. D. Perrin, *Masking and Demasking Chemical Reactions*. New York: Wiley, 1970.

W. Rieman and H. F. Walton, *Ion Exchange in Analytical Chemistry*. Oxford: Pergamon, 1970.

J. Ruzicka and E. H. Hansen, *Flow Injection Analysis*, 2nd ed. New York: Wiley, 1988.

J. T. Watson, *Introduction to Mass Spectrometry*, 3rd ed. New York: Lippincott-Raven, 1997.

Revistas

Hay numerosas revistas dedicadas a la química analítica. Éstas son las fuentes primarias de información en la especialidad. Aquí se muestra una lista de algunos de los títulos más conocidos. Las secciones en negrita corresponden a su abreviatura en los *Chemical Abstracts*.

**Amer**ican **Lab**oratory
**Analyst**, The
**Anal**ytical and **Bioanal**ytical **Chem**istry
**Anal**ytical **Biochem**istry
**Anal**ytical **Chem**istry
**Anal**ytica **Chim**ica **Acta**
**Anal**ytical **Lett**ers
**Appl**ied **Spectros**copy
**Clin**ical **Chem**istry
**Int**ernational **J**ournal of **Mass Spectrom**etry
**Instrum**entation **Sci**ence and **Technol**ogy
**J**ournal of the **Am**erican **Soc**iety for **Mass Spectrom**etry
**J**ournal of the **Assoc**iation of **Off**icial **Anal**ytical **Chem**ists
**J**ournal of **Chromatogr**aphic **Sci**ence
**J**ournal of **Chromatogr**aphy
**J**ournal of **Electroanal**ytical **Chem**istry
**J**ournal of **Liq**uid **Chromatogr**aphy and Related Techniques
**J**ournal of **Microcolumn Separ**ations
**Microchem**ical **J**ournal
**Mikrochim**ica **Acta**
**Separ**ation **Sci**ence
**Spectrochim**ica **Acta**
**Talanta**

APÉNDICE 2

Constantes de producto de solubilidad a 25 °C

Compuesto	Fórmula	C_{ps}	Notas
Arseniato de plata	Ag_3AsO_4	6×10^{-23}	
Bromuro de cobre(I)	$CuBr$	5×10^{-9}	
Bromuro de mercurio(I)	Hg_2Br_2	5.6×10^{-23}	
Bromuro de plata	$AgBr$	5.0×10^{-13}	
Carbonato de bario	$BaCO_3$	5.0×10^{-9}	
Carbonato de cadmio	$CdCO_3$	1.8×10^{-14}	
Carbonato de calcio	$CaCO_3$	4.5×10^{-9}	Calcita
	$CaCO_3$	6.0×10^{-9}	Aragonita
Carbonato de cobalto(II)	$CoCO_3$	1.0×10^{-10}	
Carbonato de estroncio	$SrCO_3$	9.3×10^{-10}	
Carbonato de hierro(II)	$FeCO_3$	2.1×10^{-11}	
Carbonato de magnesio	$MgCO_3$	3.5×10^{-8}	
Carbonato de manganeso	$MnCO_3$	5.0×10^{-10}	
Carbonato de mercurio(I)	Hg_2CO_3	8.9×10^{-17}	
Carbonato de níquel	$NiCO_3$	1.3×10^{-7}	
Carbonato de plata	Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}	
Carbonato de plomo	$PbCO_3$	7.4×10^{-14}	
Carbonato de zinc	$ZnCO_3$	1.0×10^{-10}	
Cianuro de plata	$AgCN$	2.2×10^{-16}	
Cloruro de cobre(I)	$CuCl$	1.9×10^{-7}	
Cloruro de mercurio(I)	Hg_2Cl_2	1.2×10^{-18}	
Cloruro de plata	$AgCl$	1.82×10^{-10}	
Cloruro de plomo	$PbCl_2$	1.7×10^{-5}	
Cloruro de talio(I)	$TlCl$	1.8×10^{-4}	
Cromato de bario	$BaCrO_4$	2.1×10^{-10}	
Cromato de plata	$AgCrO_4$	1.2×10^{-12}	
Cromato de plomo	$PbCrO_4$	3×10^{-13}	
Fluoruro de calcio	CaF_2	3.9×10^{-11}	
Fosfato de amonio y magnesio	$MgNH_4PO_4$	3×10^{-13}	
Hidróxido de aluminio	$Al(OH)_3$	3×10^{-34}	
Hidróxido de bario	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	3×10^{-4}	
Hidróxido de cadmio	$Cd(OH)_2$	4.5×10^{-15}	
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	6.5×10^{-6}	
Hidróxido de cobalto(II)	$Co(OH)_2$	1.3×10^{-15}	
Hidróxido de cobre(I)*	Cu_2O*	2×10^{-15}	
Hidróxido de cobre(II)	$Cu(OH)_2$	4.8×10^{-20}	
Hidróxido de hierro(II)	$Fe(OH)_2$	4.1×10^{-15}	
Hidróxido de hierro(III)	$Fe(OH)_3$	2×10^{-39}	
Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2$	7.1×10^{-12}	
Hidróxido de manganeso	$Mn(OH)_2$	2×10^{-13}	
Hidróxido de mercurio(II)	HgO†	3.6×10^{-26}	
Hidróxido de níquel	$Ni(OH)_2$	6×10^{-16}	
Hidróxido de plomo	PbO†	8×10^{-16}	Amarillo
	PbO†	5×10^{-16}	Rojo

(continúa)

Constantes de productos de solubilidad a 25 °C

Compuesto	Fórmula	C_{ps}	Notas
Hidróxido de zinc	$Zn(OH)_2$	3.0×10^{-16}	Amorfo
Ioduro de mercurio(I)	Hg_2I_2	4.7×10^{-29}	
Oxalato de bario	BaC_2O_4	1×10^{-6}	
Oxalato de cadmio	CdC_2O_4	9×10^{-8}	
Oxalato de calcio	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	1.7×10^{-9}	
Oxalato de estroncio	SrC_2O_4	5×10^{-8}	
Oxalato de plata	$Ag_2C_2O_4$	3.5×10^{-11}	
Oxalato de plomo	PbC_2O_4	8.5×10^{-9}	$\mu = 0.05$
Oxalato de zinc	ZnC_2O_4	8×10^{-9}	
Sulfato de bario	$BaSO_4$	1.1×10^{-10}	
Sulfato de estroncio	$SrSO_4$	3.2×10^{-7}	
Sulfato de plomo	$PbSO_4$	1.6×10^{-8}	
Sulfuro de cadmio	CdS	1×10^{-27}	
Sulfuro de calcio	$CaSO_4$	2.4×10^{-5}	
Sulfuro de cobalto(II)	CoS	5×10^{-22}	α
	CoS	3×10^{-26}	β
Sulfuro de cobre(II)	CuS	8×10^{-37}	
Sulfuro de hierro(II)	FeS	8×10^{-19}	
Sulfuro de manganeso	MnS	3×10^{-11}	Rosa
	MnS	3×10^{-14}	Verde
Sulfuro de mercurio(II)	HgS	2×10^{-53}	Negro
	HgS	5×10^{-54}	Rojo
Sulfuro de níquel	NiS	4×10^{-20}	α
	NiS	1.3×10^{-25}	β
Sulfuro de plata	Ag_2S	8×10^{-51}	
Sulfuro de plomo	PbS	3×10^{-28}	
Sulfuro de talio(I)	Tl_2S	6×10^{-22}	
Sulfuro de zinc	ZnS	2×10^{-25}	α
	ZnS	3×10^{-23}	β
Tiocianato de cobre(I)	$CuSCN$	4.0×10^{-14}	
Tiocianato de mercurio(I)	$Hg_2(SCN)_2$	3.0×10^{-20}	
Tiocianato de plata	$AgSCN$	1.1×10^{-12}	
Yodato de bario	$Ba(IO_3)_2$	1.57×10^{-9}	
Yodato de cobre(I)	CuI	1×10^{-12}	
Yodato de lantano	$La(IO_3)_3$	1.0×10^{-11}	
Yodato de plata	$AgIO_3$	3.1×10^{-8}	
Yoduro de plata	AgI	8.3×10^{-17}	
Yoduro de plomo	PbI_2	7.9×10^{-9}	

La mayoría de estos datos se tomaron de A. E. Martell y R. M Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 3-6. New York: Plenum, 1976-1989. En muchos casos la fuerza iónica fue 0.0 y la temperatura 25 °C.

* $Cu_2O(s) + H_2O \rightleftharpoons 2Cu^{+} + 2OH^{-}$

† $PbO(s) + H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^{-}$

‡ $HgO(s) + H_2O \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2OH^{-}$

APÉNDICE 3

Constantes de disociación de ácidos a 25 °C

Ácido	Fórmula	K_1	K_2	K_3
Ácido 1-butanoico	$CH_3CH_2CH_2COOH$	1.52×10^{-5}		
Ácido acético	CH_3COOH	1.75×10^{-5}		
Ácido arsénico	H_3AsO_4	5.8×10^{-3}	1.1×10^{-7}	3.2×10^{-12}
Ácido arsenioso	H_3AsO_3	5.1×10^{-10}		
Ácido benzoico	C_6H_5COOH	6.28×10^{-5}		
Ácido bórico	H_3BO_3	5.81×10^{-10}		
Ácido carbónico	H_2CO_3	4.45×10^{-7}	4.69×10^{-11}	
Ácido cítrico	$HOOC(OH)C(CH_2COOH)_2$	7.45×10^{-4}	1.73×10^{-5}	4.02×10^{-7}
Ácido cloroacético	$ClCH_2COOH$	1.36×10^{-3}		
Ácido fórmico	$HCOOH$	1.80×10^{-4}		
Ácido fosfórico	H_3PO_4	7.11×10^{-3}	6.32×10^{-8}	4.5×10^{-13}
Ácido fosforoso	H_3PO_3	3×10^{-2}	1.62×10^{-7}	
Ácido fumárico	*trans*-HOOCCH:CHCOOH	8.85×10^{-4}	3.21×10^{-5}	
Ácido glicólico	$HOCH_2COOH$	1.47×10^{-4}		
Ácido hidrazoico	HN_3	2.2×10^{-5}		
Ácido hipocloroso	$HOCl$	3.0×10^{-8}		
Ácido láctico	$CH_3CHOHCOOH$	1.38×10^{-4}		
Ácido maleico	*cis*-HOOCCH:CHCOOH	1.3×10^{-2}	5.9×10^{-7}	
Ácido málico	$HOOCCHOHCH_2COOH$	3.48×10^{-4}	8.00×10^{-6}	
Ácido malónico	$HOOCCH_2COOH$	1.42×10^{-3}	2.01×10^{-6}	
Ácido mandélico	$C_6H_5CHOHCOOH$	4.0×10^{-4}		
Ácido nitroso	HNO_2	7.1×10^{-4}		
Ácido *o*-ftálico	$C_6H_4(COOH)_2$	1.12×10^{-3}	3.91×10^{-6}	
Ácido oxálico	$HOOCCOOH$	5.60×10^{-2}	5.42×10^{-5}	
Ácido periódico	H_5IO_6	2×10^{-2}	5×10^{-9}	
Ácido pícrico	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	4.3×10^{-1}		
Ácido pirúvico	$CH_3COCOOH$	3.2×10^{-3}		
Ácido propanoico	CH_3CH_2COOH	1.34×10^{-5}		
Ácido salicílico	$C_6H_4(OH)COOH$	1.06×10^{-3}		
Ácido succínico	$HOOCCH_2CH_2COOH$	6.21×10^{-5}	2.31×10^{-6}	
Ácido sulfámico	H_2NSO_3H	1.03×10^{-1}		
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	fuerte	1.02×10^{-2}	
Ácido sulfuroso	H_2SO_3	1.23×10^{-2}	6.6×10^{-8}	
Ácido tartárico	$HOOC(CHOH)_2COOH$	9.20×10^{-4}	4.31×10^{-5}	
Ácido tiociánico	$HSCN$	0.13		
Ácido tiosulfúrico	$H_2S_2O_3$	0.3	2.5×10^{-2}	
Ácido tricloroacético	Cl_3CCOOH	3		
Ácido yódico	HIO_3	1.7×10^{-1}		
Cianuro de hidrógeno	HCN	6.2×10^{-10}		
Fenol	C_6H_5OH	1.00×10^{-10}		
Fluoruro de hidrógeno	HF	6.8×10^{-4}		
Ion amonio	NH_4^+	5.70×10^{-10}		
Ion anilina	$C_6H_5NH_3^+$	2.51×10^{-5}		

(continúa)

Ácido	Fórmula	K_1	K_2	K_3
Ion dimetilamonio	$(CH_3)_2NH_2^+$	1.68×10^{-11}		
Ion etanolamonio	$HOC_2H_4NH_3^+$	3.18×10^{-10}		
Ion etilamonio	$C_2H_5NH_3^+$	2.31×10^{-11}		
Ion Etilendiamonio	$^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+$	1.42×10^{-7}	1.18×10^{-10}	
Ion hidrazinio	$H_2NNH_3^+$	1.05×10^{-8}		
Ion hidroxilamonio	$HONH_3^+$	1.10×10^{-6}		
Ion metilaminio	$CH_3NH_3^+$	2.3×10^{-11}		
Ion piperidinio	$C_5H_{11}NH^+$	7.50×10^{-12}		
Ion piridinio	$C_5H_5NH^+$	5.90×10^{-6}		
Ion trimetilamonio	$(CH_3)_3NH^+$	1.58×10^{-10}		
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	2.2×10^{-12}		
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	9.6×10^{-8}	1.3×10^{-14}	

La mayoría de los datos son para una fuerza iónica de cero. (Tomados de A. E. Martell y R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 1-6. New York Plenum Press, 1974-1989.)

APÉNDICE 4

Constantes de formación a 25 °C

Ligando	Catión	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	Fuerza iónica
Acetato (CH_3COO^-)	Ag^+	0.73	−0.9			0.0
	Ca^{2+}	1.18				0.0
	Cd^{2+}	1.93	1.22			0.0
	Cu^{2+}	2.21	1.42			0.0
	Fe^{3+}	3.38*	3.1*	1.8*		0.1
	Hg^{2+}	$\log K_1K_2 = 8.45$				0.0
	Mg^{2+}	1.27				0.0
	Pb^{2+}	2.68	1.40			0.0
Amonio (NH_3)	Ag^+	3.31	3.91			0.0
	Cd^{2+}	2.55	2.01	1.34	0.84	0.0
	Co^{2+}	1.99*	1.51	0.93	0.64	0.0
		$\log K_5 = 0.06$	$\log K_6 = -0.74$			0.0
	Cu^{2+}	4.04	3.43	2.80	1.48	0.0
	Hg^{2+}	8.8	8.6	1.0	0.7	0.5
	Ni^{2+}	2.72	2.17	1.66	1.12	0.0
		$\log K_5 = 0.67$	$\log K_6 = -0.03$			0.0
	Zn^{2+}	2.21	2.29	2.36	2.03	0.0
Bromuro (Br^-)	Ag^+		$Ag^+ + 2Br^- \rightleftharpoons AgBr_2^-$	$\log K_1K_2 = 7.5$		0.0
	Hg^{2+}	9.00	8.1	2.3	1.6	0.5
	Pb^{2+}	1.77				0.0
Cloruro (Cl^-)	Ag^+		$Ag^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$	$\log K_1K_2 = 5.25$		0.0
			$AgCl_2^- + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_3^{2-}$	$\log K_3 = 0.37$		0.0
	Cu^+		$Cu^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^-$	log = 5.5*		0.0
	Fe^{3+}	1.48	0.65			0.0
	Hg^{2+}	7.30	6.70	1.0	0.6	0.0
	Pb^{2+}		$Pb^{2+} + 3Cl^- \rightleftharpoons PbCl_3^-$	$\log K_1K_2K_3 = 1.8$		0.0
	Sn^{2+}	1.51	0.74	−0.3	−0.5	0.0
Cianuro (CN^-)	Ag^+		$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$	$\log K_1K_2 = 20.48$		0.0
	Cd^{2+}	6.01	5.11	4.53	2.27	0.0
	Hg^{2+}	17.00	15.75	3.56	2.66	0.0
	Ni^{2+}		$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$	$\log K_1K_2K_3K_4 = 30.22$		0.0
	Zn^{2+}	$\log K_1K_2 = 11.07$		4.98	3.57	0.0
EDTA	Véase la Tabla 17.3.					
Fluoruro (F^-)	Al^{3+}	7.0	5.6	4.1	2.4	0.0
	Fe^{3+}	5.18	3.89	3.03		0.0
Hidróxido (OH^-)	Al^{3+}		$Al^{3+} + 4OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$	$\log K_1K_2K_3K_4 = 33.4$		0.0
	Cd^{2+}	3.9	3.8			0.0
	Cu^{2+}	6.5				0.0
	Fe^{2+}	4.6				0.0
	Fe^{3+}	11.81	11.5			0.0
	Hg^{2+}	10.60	11.2			0.0
	Ni^{2+}	4.1	4.9	3		0.0
	Pb^{2+}	6.4	$Pb^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_3^-$		$\log K_1K_2K_3 = 13.9$	0.0
	Zn^{2+}	5.0	$Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$		$\log K_1K_2K_3K_4 = 15.5$	0.0

(continúa)

Ligando	Catión	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	Fuerza iónica
Ioduro (I^-)	Cd^{2+}	2.28	1.64	1.0	1.0	0.0
	Cu^+		$Cu^+ + 2I^- \rightleftharpoons CuI_2^-$	log K_1K_2 = 8.9		0.0
	Hg^{2+}	12.87	10.95	3.8	2.2	0.5
	Pb^{2+}		$Pb^{2+} + 3I^- \rightleftharpoons PbI_3^-$	log $K_1K_2K_3$ = 3.9		0.0
			$Pb^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons PbI_4^{2-}$	log $K_1K_2K_3K_4$ = 4.5		0.0
Oxalato ($C_2O_4^{2-}$)	Al^{3+}	5.97	4.96	5.04		0.1
	Ca^{2+}	3.19				0.0
	Cd^{2+}	2.73	1.4	1.0		1.0
	Fe^{3+}	7.58	6.23	4.8		1.0
	Mg^{2+}	3.42(18 °C)				
	Pb^{2+}	4.20	2.11			1.0
Sulfato (SO_4^{2-})	Al^{3+}	3.89				0.0
	Ca^{2+}	2.13				0.0
	Cu^{2+}	2.34				0.0
	Fe^{3+}	4.04	1.34			0.0
	Mg^{2+}	2.23				0.0
Tiocianato (SCN^-)	Cd^{2+}	1.89	0.89	0.1		0.0
	Cu^+	$Cu^+ + 3SCN^- \rightleftharpoons Cu(SCN)_3^{2-}$		log $K_1K_2K_3$ = 11.60		0.0
	Fe^{3+}	3.02	0.62*			0.0
	Hg^{2+}	log K_1K_2 = 17.26		2.7	1.8	0.0
	Ni^{2+}	1.76				0.0
Tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$)	Ag^+	8.82*	4.7	0.7		0.0
	Cu^{2+}	log K_1K_2 = 6.3				0.0
	Hg^{2+}	log K_1K_2 = 29.23		1.4		0.0

Datos tomados de A. E. Martell y R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 3-6. New York: Plenum Press, 1974-1989.
* 20 °C.

APÉNDICE 5

Potenciales estándar y formales de electrodos

Semirreacción	E^0, V*	Potencial formal, V†
Aluminio		
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	−1.662	
Antimonio		
$Sb_2O_5(s) + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	+0.581	
Arsénico		
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	+0.559	0.577 en 1 M HCl, $HClO_4$
Azufre		
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	+0.141	
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S(s) + 3H_2O$	+0.450	
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+0.172	
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0.08	
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2.01	
Bario		
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	−2.906	
Bismuto		
$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + H_2O$	+0.320	
$BiCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + 4Cl^-$	+0.16	
Bromo		
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.065	1.05 en 4 M HCl
$Br_2(ac) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.087‡	
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(l) + 3H_2O$	+1.52	
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	+1.44	
Cadmio		
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0.403	
Calcio		
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	−2.866	
Carbono		
$C_6H_4O_2$ (quinona) $+ 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	+0.699	0.696 en 1 M HCl, $HClO_4$, H_2SO_4
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	−0.49	
Cerio		
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$		+1.70 en 1 M $HClO_4$; +1.61 en 1 M HNO_3; 1.44 en 1 M H_2SO_4
Cloro		
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.359	
$HClO + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + H_2O$	+1.63	
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + 3H_2O$	+1.47	
Cobalto		
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	−0.277	
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1.808	
Cobre		
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.337	
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0.153	
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.521	

(continúa)

Semirreacción	E^0, V*	Potencial formal, V†
Cobre		
$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s)$	+0.86	
$CuI(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + I^-$	−0.185	
Cromo		
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	−0.408	
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0.744	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33	
Estaño		
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	−0.136	−0.16 en 1 M $HClO_4$
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0.154	0.14 en 1 M HCl
Flúor		
$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF(ac)$	+3.06	
Hidrógeno		
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.000	−0.005 en 1 M HCl, $HClO_4$
Hierro		
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0.440	
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771	0.700 en 1 M HCl; 0.732 en 1 M $HClO_4$; 0.68 en 1 M H_2SO_4
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+0.36	0.71 en 1 M HCl; 0.72 en 1 M $HClO_4$, H_2SO_4
Litio		
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	−3.045	
Magnesio		
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	−2.363	
Manganeso		
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	−1.180	
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$		1.51 en 7.5 M H_2SO_4
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$	+1.695	
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0.564	
Mercurio		
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	+0.788	0.274 en 1 M HCl; 0.776 en 1 M $HClO_4$; 0.674 en 1 M H_2SO_4
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0.920	0.907 en 1 M $HClO_4$
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	+0.854	
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0.268	0.244 en KCl sat; 0.282 en 1 M KCl; 0.334 en 0.1 M KCl
$Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	+0.615	
Níquel		
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	−0.250	
Nitrógeno		
$N_2(g) + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+$	−0.23	
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	+1.00	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+0.94	0.92 en 1 M HNO_3
Oxígeno		
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.776	
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$	+0.88	
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.229	
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0.682	
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	+2.07	
Paladio		
$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$	+0.987	
Plata		
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.799	0.228 en 1 M HCl; 0.792 en 1 M $HClO_4$; 0.77 en 1 M H_2SO_4
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	+0.073	

Semirreacción	**E^0, V**[*]	**Potencial formal, V**[†]
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+0.222	0.228 en 1 M KCl
$Ag(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2CN^-$	−0.31	
$Ag_2CrO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + CrO_4^{2-}$	+0.446	
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	−0.151	
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	+0.017	
Platino		
$PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s) + 4Cl^-$	+0.73	
$PtCl_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+0.68	
Plomo		
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	−0.126	−0.14 en 1 M $HClO_4$; −0.29 en 1 M H_2SO_4
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1.455	
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	−0.350	
Potasio		
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	−2.925	
Selenio		
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se(s) + 3H_2O$	+0.740	
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	+1.15	
Sodio		
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	−2.714	
Talio		
$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(s)$	−0.336	−0.551 en 1 M HCl; −0.33 en 1 M $HClO_4$, H_2SO_4
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	+1.25	0.77 en 1 M HCl
Titanio		
$Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$	−0.369	
$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	+0.099	0.04 en 1 M H_2SO_4
Uranio		
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	+0.334	
Vanadio		
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	−0.255	
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	+0.359	
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O$	+1.00	1.02 en 1 M HCl, $HClO_4$
Yodo		
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.5355	
$I_2(ac) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.615[‡]	
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+0.536	
$ICl_2^- + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 2Cl^-$	+1.056	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 3H_2O$	+1.196	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(ac) + 3H_2O$	+1.178[‡]	
$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$	+1.24	
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	+1.601	
Zinc		
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.763	

[*] G. Milazzo, S. Caroli y V. K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potentials.* London: Wiley, 1978.

[†] E. H. Swift y E. A. Butler, *Quantitative Measurements and Chemical Equilibria.* New York: Freeman, 1972.

[‡] Estos potenciales son hipotéticos ya que corresponden a disoluciones 1.00 M en Br_2 o I_2. La solubilidad de estos componentes a 25 °C es 0.18 M y 0.0020 M, respectivamente. En disoluciones saturadas con un exceso de $Br_2(l)$ o $I_2(s)$, se deben usar los potenciales estándar de las semirreacciones $Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ o $I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ respectivamente. Por el contrario, estos potenciales de electrodo hipotéticos se deben emplear a concentraciones de Br_2 y I_2 por debajo de la saturación.

APÉNDICE 6

Uso de números exponenciales y logaritmos

Los científicos observan con frecuencia que es necesario (o conveniente) el uso de la notación exponencial para expresar datos numéricos. A continuación se realiza un breve revisión de esta notación.

Notación exponencial

Un exponente se usa para describir el proceso de una multiplicación o división repetida. Por ejemplo, 3^5 significa

$$3 \times 3 \times 3 \times 3 \times 3 = 3^5 = 243$$

La potencia 5 es el exponente del número (o base) 3; por tanto, 3 elevado a la quinta potencia es igual a 243.

Un exponente negativo representa divisiones repetidas. Por ejemplo, 3^{-5} significa

$$\frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} = \frac{1}{3^5} = 3^{-5} = 0.00412$$

Observe que el cambio de signo del exponente produce el *recíproco* del numero, esto es:

$$3^{-5} = \frac{1}{3^5} = \frac{1}{243} = 0.00412$$

Es importante observar que un número elevado a la primera potencia es el propio número, y que cualquier número elevado a cero tiene el valor 1. Por ejemplo,

$$4^1 = 4$$
$$4^0 = 1$$
$$67^0 = 1$$

Exponentes Fraccionarios

Un exponente fraccionario simboliza el proceso de extraer la raíz cuadrada de un número. La raíz quíntuple de 243 es 3; este proceso se expresa exponencialmente como

$$(243)^{1/5} = 3$$

Otros ejemplos son

$$25^{1/2} = 5$$
$$25^{-1/2} = \frac{1}{25^{1/2}} = \frac{1}{5}$$

La combinación de números exponenciales en productos y divisiones

El producto o la división de números exponenciales con la misma base se realizan sumando o restando los exponentes. Por ejemplo,

$$3^3 \times 3^2 = (3 \times 3 \times 3)(3 \times 3) = 3^{(3+2)} = 3^5 = 243$$

$$3^4 \times 3^{-2} \times 3^0 = (3 \times 3 \times 3 \times 3)\left(\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}\right) \times 1 = 3^{(4-2+0)} = 3^2 = 9$$

$$\frac{5^4}{5^2} = \frac{5 \times 5 \times 5 \times 5}{5 \times 5} = 5^{(4-2)} = 5^2 = 25$$

$$\frac{2^3}{2^{-1}} = \frac{(2 \times 2 \times 2)}{1/2} = 2^4 = 16$$

Observe que en la última ecuación el exponente viene dado por la relación

$$3 - (-1) = 3 + 1 = 4$$

Raíz de un número exponencial

Para obtener la raíz de un número exponencial se divide el exponente por la raíz deseada. Es decir,

$$(5^4)^{1/2} = (5 \times 5 \times 5 \times 5)^{1/2} = 5^{(4/2)} = 5^2 = 25$$

$$(10^{-8})^{1/4} = 10^{(-8/4)} = 10^{-2}$$

$$(10^9)^{1/2} = 10^{(9/2)} = 10^{4.5}$$

Uso de exponentes en notación científica

Los científicos e ingenieros tienen que manejar frecuentemente números muy grandes o muy pequeños para los que la notación decimal habitual es complicada o imposible. Por ejemplo, para expresar el número de Avogadro en la notación decimal harían falta 21 ceros después del número 602. En la notación científica el número se escribe como múltiplo de dos números, el primer número en notación decimal y el otro expresado como potencia de 10. Así, el número de Avogadro se escribe como 6.02×10^{23}. Otros ejemplos son

$$4.32 \times 10^3 = 4.32 \times 10 \times 10 \times 10 = 4320$$

$$4.32 \times 10^{-3} = 4.32 \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = 0.00432$$

$$0.002002 = 2.002 \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = 2.002 \times 10^{-3}$$

$$375 = 3.75 \times 10 \times 10 = 3.75 \times 10^2$$

Se debe resaltar que la notación científica de un número puede expresarse en cualquiera de las varias formas equivalentes. Así,

$$4.32 \times 10^3 = 43.2 \times 10^2 = 432 \times 10^1 = 0.432 \times 10^4 = 0.0432 \times 10^5$$

El número en notación exponencial es igual al número de lugares que hay que mover el decimal para convertir el número de la notación científica a la puramente

decimal. El movimiento es hacia la derecha si el exponente es positivo y hacia la izquierda si es negativo. El proceso se hace a la inversa para convertir números decimales a la notación científica.

Operaciones aritméticas con la notación científica

El empleo de la notación científica resulta muy útil para prevenir errores de decimales en cálculos aritméticos. A continuación se muestran algunos ejemplos.

Producto

Aquí, se multiplican las partes decimales de los números y se añaden los exponentes; así,

$$420{,}000 \times 0.0300 = (4.20 \times 10^5)(3.00 \times 10^{-2})$$
$$= 12.60 \times 10^3 = 1.26 \times 10^4$$
$$0.0060 \times 0.000020 = 6.0 \times 10^{-3} \times 2.0 \times 10^{-5}$$
$$= 12 \times 10^{-8} = 1.2 \times 10^{-7}$$

División

Aquí, se dividen las partes decimales de los números; el exponente en el denominador se resta del exponente en el numerador. Por ejemplo,

$$\frac{0.015}{5000} = \frac{15 \times 10^{-3}}{5.0 \times 10^3} 3.0 \times 10^{-6}$$

Suma y resta

La suma y la resta en notación científica requieren que todos los números se expresen en la forma común de potencia de 10. Se suman o restan entonces las partes decimales apropiadamente. Así.

$$2.00 \times 10^{-11} + 4.00 \times 10^{-12} - 3.00 \times 10^{-10}$$
$$= 2.00 \times 10^{-11} + 0.400 \times 10^{-11} - 30.0 \times 10^{-11}$$
$$= -2.76 \times 10^{-10} = -27.6 \times 10^{-11}$$

Elevar a Potencia un Número escrito en notación exponencial

Aquí, cada parte del número se eleva separadamente a la potencia. Por ejemplo,

$$(2 \times 10^{-3})^4 = (2.0)^4 \times (10^{-3})^4 = 16 \times 10^{-(3\times4)}$$
$$= 16 \times 10^{-12} = 1.6 \times 10^{-11}$$

Raíz de un número escrito en notación exponencial

Aquí, el número se escribe de forma que el exponente de 10 sea divisible entre la raíz. Así,

$$(4.0 \times 10^{-5})^{1/3} = \sqrt[3]{40 \times 10^{-6}} = \sqrt[3]{40} \times \sqrt[3]{10^{-6}}$$
$$= 3.4 \times 10^{-2}$$

Logaritmos

En esta exposición daremos por sentado que el lector dispone de una calculadora electrónica para obtener los logaritmos y antilogaritmos de los números. (La tecla de la

función antilogaritmo en muchas calculadoras se designa como 10^x.) Sin embargo, es conveniente que se entienda lo que es un logaritmo así como algunas de sus propiedades. La siguiente exposición proporciona esa información.

Un logaritmo (o log) de un número es la potencia a la que ha de elevarse un número base (habitualmente 10) para dar el número deseado. A partir del análisis de párrafos anteriores sobre números exponenciales, se pueden derivar las siguientes conclusiones sobre los logaritmos:

1. El logaritmo de un producto es la suma de los logaritmos de los números individuales en el producto.

$$\log (100 \times 1000) = \log 10^2 + \log 10^3 = 2 + 3 = 5$$

2. El logaritmo de un cociente es la diferencia entre los logaritmos de los números individuales.

$$\log (100/1000) = \log 10^2 - \log 10^3 = 2 - 3 = -1$$

3. El logaritmo de un número elevado a una potencia es el logaritmo del número multiplicado por la potencia.

$$\log (1000)^2 = 2 \times \log 10^3 = 2 \times 3 = 6$$
$$\log (0.01)^6 = 6 \times \log 10^{-2} = 6 \times (-2) = -12$$

4. El logaritmo de la raíz de un número es el logaritmo del número dividido por la raíz.

$$\log (1000)^{1/3} = \frac{1}{3} \times \log 10^3 = \frac{1}{3} \times 3 = 1$$

Los siguientes ejemplos ilustran estas afirmaciones:

$$\log 40 \times 10^{20} = \log 4.0 \times 10^{21} = \log 4.0 + \log 10^{21}$$
$$= 0.60 + 21 = 21.60$$
$$\log 2.0 \times 10^{-6} = \log 2.0 + \log 10^{-6} = 0.30 + (-6) = -5.70$$

Por algunas razones resulta útil realizar el paso de la resta del último ejemplo y dar el logaritmo como un número entero *negativo* y un número decimal *positivo*, es decir,

$$\log 2.0 \times 10^{-6} = \log 2.0 + \log 10^{-6} = \bar{6}.30$$

Los dos últimos ejemplos demuestran que el logaritmo de un número es la suma de dos partes, una *característica* situada a la izquierda del punto decimal y una *mantisa* situada a la derecha. La característica es el logaritmo de 10 elevado a una potencia y sirve para indicar el lugar del punto decimal en el número original cuando se expresa ese número en notación decimal. La mantisa es el logaritmo de un número entre 0.00 y 9.99... Observe que la mantisa es *siempre positiva*. Por tanto, en el último ejemplo, la característica es -6 y la mantisa $+0.30$.

APÉNDICE 7

Cálculos volumétricos utilizando normalidad y peso equivalente

La *normalidad* de una disolución expresa el número de equivalentes de soluto contenidos en 1 L de disolución, o el número de miliequivalentes en 1 mL. El equivalente y el miliequivalente, al igual que el mol y el milimol, son unidades que se utilizan para describir la cantidad de una especie química. Sin embargo, los dos primeros se definen de forma que es posible establecer que en el punto de equivalencia en *cualquier* valoración,

$$\text{n.º meq de analito presentes} = \text{n.º meq de reactivo estándar añadido} \quad (A7.1)$$

o

$$\text{n.º eq de analito presentes} = \text{n.º eq de reactivo estándar añadido} \quad (A7.2)$$

En consecuencia, las relaciones estequiométricas como las que se describieron en la Sección 13C.3 no necesitan deducirse cada vez que se realizan cálculos volumétricos. En lugar de ello, se tiene en cuenta la estequiometría de acuerdo con la definición del peso equivalente o el peso miliequivalente.

A7.1. Definiciones de equivalencia y miliequivalencia

A diferencia del mol, la cantidad de una sustancia contenida en un equivalente puede variar de una reacción a otra. Como consecuencia, el peso de un equivalente de un compuesto nunca puede calcularse *sin referirse a una reacción química* en la que participe el compuesto, ya sea directa o indirectamente. De manera semejante, nunca debe especificarse la normalidad de una disolución *sin conocer cómo se va a utilizar la disolución.*

Pesos equivalentes en reacciones de neutralización

Un peso equivalente de una sustancia que participa en una reacción de neutralización es la cantidad de la sustancia (molécula, ion o par iónico, como el NaOH) que reacciona con o proporciona 1 mol de iones hidrógeno *en esa reacción*. Un miliequivalente es sencillamente 1/1000 de un equivalente.

◄ Una vez más se emplea el término *peso* cuando realmente significa *masa*. La expresión *peso equivalente* está muy arraigada en la bibliografía y en el vocabulario químico, por lo que se mantiene en este análisis.

La relación entre peso equivalente (peq) y la masa molar ($\mathcal{M}$) es directa para ácidos o bases fuertes y para otros ácidos o bases que contienen un solo hidrógeno reactivo o un ion hidróxido. Por ejemplo, los pesos equivalentes de hidróxido de

[1] Una definición alternativa, propuesta por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) es la siguiente: un equivalente es «esa cantidad de sustancia que, en una reacción específica, libera o reemplaza la cantidad de hidrógeno que se combina con 3 g de carbono 12 en metano $^{12}CH_4$» (véase *Information Bulletin* núm. 36, International Union of Pure and Applied Chemistry, agosto 1974). Esta definición se aplica a los ácidos. Para otros tipos de reacciones o reactivos, la cantidad de hidrógeno a lo que se hace referencia puede reemplazarse por la cantidad equivalente de iones hidróxido, electrones o cationes. La reacción a la que se aplica la definición ha de especificarse.

potasio, ácido clorhídrico y ácido acético son iguales a sus masas molares debido a que cada uno tiene un único ion hidrógeno reactivo o un ion hidróxido. El hidróxido de bario, que contiene dos iones hidróxidos idénticos, reacciona con dos iones hidrógeno en cualquier reacción ácido-base, por lo que su peso equivalente es la mitad de su masa molar:

$$\text{peq } Ba(OH)_2 = \frac{\mathcal{M}_{Ba(OH)_2}}{2}$$

La situación se hace más compleja para ácidos o bases que contienen dos o más hidrógenos reactivos o iones hidróxido, con diferentes tendencias a disociarse. Por ejemplo, con algunos indicadores, sólo se valora el primero de los tres protones del ácido fosfórico:

$$H_3PO_4 + OH^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O$$

Con algunos otros indicadores, sólo ocurre un cambio de color cuando han reaccionado dos iones hidrógeno:

$$H_3PO_4 + 2OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O$$

Para una valoración que comprenda la primera reacción, el peso equivalente del ácido fosfórico es igual a la masa molar; para la segunda, el peso equivalente es la mitad de la masa molar. (Debido a que no es práctico valorar el tercer protón para el H_3PO_4, por lo general, no se encuentra un peso equivalente que sea igual a la tercera parte de la masa molar.) Si no se sabe cuál de estas reacciones es la que se lleva a cabo, *no se puede hacer* una definición sin ambigüedad del peso equivalente para el ácido fosfórico.

Pesos equivalentes en reacciones de oxidación-reducción

El peso equivalente de una sustancia que participa en una reacción de oxidación-reducción es la cantidad que directa o indirectamente produce o consume 1 mol de electrones. El valor numérico para el peso equivalente se establece convenientemente dividiendo la masa molar de la sustancia de interés entre el cambio en el número de oxidación asociado a la reacción. Como ejemplo, considérese la oxidación del ion oxalato por el ion permanganato:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O \qquad \text{(A7.3)}$$

En esta reacción, el cambio en el número de oxidación del manganeso es 5 ya que el elemento pasa del estado +7 al +2; por tanto, los pesos equivalentes para MnO_4^- y Mn^{2+} son la quinta parte de sus masas molares. Cada átomo de carbono del ion oxalato se oxida del estado +3 al +4, provocando esta especie la liberación de dos electrones. Por tanto, el peso equivalente del oxalato de sodio es la mitad de su masa molar. También es posible asignar un peso equivalente al dióxido de carbono producido en la reacción. Puesto que esta molécula contiene un solo átomo de carbono, y ya que 1 carbono experimenta un cambio de 1 en el número de oxidación, la masa molar y el peso equivalente de los dos son idénticos.

Es importante observar que al evaluar el peso equivalente de una sustancia, *sólo* se tiene en cuenta el cambio en su número de oxidación durante la valoración. Por ejemplo, supóngase que se va a determinar el contenido de manganeso en una mues-

tra que contiene Mn_2O_3 mediante una valoración que se basa en la Ecuación A7.3. El hecho de que cada manganeso en Mn_2O_3 tenga un número de oxidación de +3 no interviene en la determinación del peso equivalente. Es decir, se debe suponer que, mediante un tratamiento adecuado, todo el manganeso se ha oxidado al estado +7 antes de iniciar la valoración. Entonces cada manganeso del Mn_2O_3 se reduce desde el estado +7 al +2 en la etapa de la valoración. Así, el peso equivalente es la masa molar del Mn_2O_3 dividida entre $2 \times 5 = 10$.

Como en las reacciones de neutralización, el peso equivalente para un agente oxidante o un agente reductor determinado no es constante. Por ejemplo, en ciertas condiciones el permanganato de potasio reacciona formando MnO_2:

$$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2(s) + OH^-$$

El cambio en el estado de oxidación del manganeso en esta reacción es de +7 a +4 y el peso equivalente del permanganato de potasio ahora es igual a su masa molar dividida entre 3 (en lugar de dividirla entre 5, como en el primer ejemplo).

Pesos equivalentes en reacciones de precipitación y de formación de complejos

El peso equivalente de una sustancia que participa en una reacción de precipitación o de formación de complejos es el peso que reacciona con o que proporciona un mol del catión *reactivo* si éste es monovalente, medio mol si es divalente, un tercio de mol si es trivalente, y así sucesivamente. Es importante observar que el catión de referencia en esta definición siempre es *el catión que participa directamente en la reacción analítica* y no necesariamente el catión que contiene el compuesto cuyo peso equivalente se está definiendo.

EJEMPLO A7.1

Defina los pesos equivalentes para $AlCl_3$ y BiOCl si los dos compuestos se determinaron por precipitación con $AgNO_3$:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$$

En este ejemplo, el peso equivalente se basa en el número de moles de *iones plata* que participan en la valoración de cada uno de los compuestos. Como 1 mol de Ag^+ reacciona con 1 mol de Cl^- que proviene de un tercio de mol de $AlCl_3$, se puede escribir

$$\text{peq } AlCl_3 = \frac{\mathcal{M}_{AlCl_3}}{3}$$

Como cada mol de BiOCl reacciona sólo con 1 ion Ag^+,

$$\text{peq BiOCl} = \frac{\mathcal{M}_{BiOCl}}{1}$$

Observe que el hecho de que Bi^{3+} (o Al^{3+}) sea trivalente no se tiene en cuenta ya que la definición se basa en el *catión* que *participa en la valoración*: Ag^+.

A7.2. Definición de normalidad

La normalidad c_N de una disolución indica el número de miliequivalentes de soluto contenidos en 1 mL de disolución, o el número de equivalentes de soluto contenidos en 1 L. Así, una disolución de ácido clorhídrico 0.20 N contiene 0.20 meq de HCl en cada mililitro de disolución, o 0.20 eq en cada litro.

La concentración normal de una disolución se define por ecuaciones análogas a la Ecuación 4.2. Así, para una disolución de la especie A, la normalidad $c_{N(A)}$ está dada por las ecuaciones

$$c_{N(A)} = \frac{\text{n.º meq A}}{\text{n.º mL disolución}} \quad \text{(A7.4)}$$

$$c_{N(A)} = \frac{\text{n.º eq A}}{\text{n.º L disolución}} \quad \text{(A7.5)}$$

A7.3. Algunas relaciones algebraicas útiles

Cuando se utilizan concentraciones normales, se aplican dos pares de ecuaciones algebraicas análogas a las Ecuaciones 13.1 y 13.2, así como a las Ecuaciones 11.3 y 11.4 del Capítulo 11.

$$\text{cantidad de A} = \text{n.º meq A} = \frac{\text{masa A (g)}}{\text{mpeq A (g/meq)}} \quad \text{(A7.6)}$$

$$\text{cantidad de A} = \text{n.º eq A} = \frac{\text{masa A (g)}}{\text{peq A (g/eq)}} \quad \text{(A7.7)}$$

$$\text{cantidad de A} = \text{n.º meq A} = V\,\text{(mL)} \times c_{N(A)}\text{(meq/mL)} \quad \text{(A7.8)}$$

$$\text{cantidad de A} = \text{n.º eq A} = V\,\text{(L)} \times c_{N(A)}\text{(eq/L)} \quad \text{(A7.9)}$$

A7.4. Cálculo de la normalidad de disoluciones estándar

En el Ejemplo A7.2 se muestra cómo se calcula la normalidad de una disolución estándar a partir de los datos de su preparación.

EJEMPLO A7.2

Describa la preparación de 5.000 L de Na_2CO_3 0.1000 N (105.99 g/mol) a partir del estándar primario sólido, suponiendo que la disolución se va a utilizar para valoraciones en las que la reacción es

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$$

Al aplicar la Ecuación A7.9 se obtiene

$$\text{cantidad de } Na_2CO_3 = V\,\text{dis (L)} \times c_{N(Na_2CO_3)}\text{(eq/L)}$$
$$= 5.000\text{ L} \times 0.1000\text{ eq/L} = 0.5000\text{ eq } Na_2CO_3$$

Si se reordena la Ecuación A7.7, se obtiene

$$\text{masa } Na_2CO_3 = \text{n.º eq } Na_2CO_3 \times \text{peq } Na_2CO_3$$

Pero cada mol del compuesto contiene 2 eq de Na_2CO_3, por lo que

$$\text{masa } Na_2CO_3 = 0.5000 \text{ eq } Na_2CO_3 \times \frac{105.99 \text{ g } Na_2CO_3}{2 \text{ eq } Na_2CO_3} = 26.50 \text{ g}$$

Por tanto, se deben disolver 26.50 g en agua y diluirse hasta 5.000 L.

Es conveniente resaltar que cuando el ion carbonato reacciona con dos protones, el peso de carbonato de sodio que se necesita para preparar una disolución 0.10 N es exactamente la mitad del que se requiere para preparar una disolución 0.10 M.

A7.5. Tratamiento de datos de valoración con normalidades

Cálculo de normalidades a partir de datos de valoración

En los Ejemplos A7.3 y A7.4 se muestra cómo se obtiene la normalidad a partir de datos de estandarización. Observe que estos ejemplos son similares a los Ejemplos 13.4 y 13.5 del Capítulo 13.

EJEMPLO A7.3

Exactamente 50.00 mL de una disolución de HCl necesitaron 29.71 mL de $Ba(OH)_2$ 0.03926 N para dar un punto final con el indicador verde de bromocresol. Calcule la normalidad del HCl.

Observe que la molaridad de $Ba(OH)_2$ es la mitad de su normalidad. Es decir,

$$c_{Ba(OH)_2} = 0.03926 \frac{\cancel{\text{meq}}}{\text{mL}} \times \frac{1 \text{ mmol}}{2 \cancel{\text{meq}}} = 0.01963 \text{ M}$$

Dado que estos cálculos se basan en el miliequivalente, se escribe

$$\text{n.º meq HCl} = \text{n.º meq } Ba(OH)_2$$

El n.º de miliequivalentes de estándar se obtiene sustituyendo en la Ecuación A7.8

$$\text{cantidad de } Ba(OH)_2 = 29.71 \cancel{\text{ mL } Ba(OH)_2} \times 0.03926 \frac{\text{meq } Ba(OH)_2}{\cancel{\text{mL } Ba(OH)_2}}$$

Para obtener el n.º de miliequivalentes de HCL, escribimos

$$\text{cantidad de HCl} = (29.71 \times 0.03926) \cancel{\text{ meq } Ba(OH)_2} \times \frac{1 \text{ meq HCl}}{1 \cancel{\text{ meq } Ba(OH)_2}}$$

(continúa)

Igualando este resultado con la Ecuación A7.8 se obtiene

$$\text{cantidad de HCl} = 50.00 \text{ mL} \times c_{N(HCl)}$$
$$= (29.71 \times 0.03926 \times 1) \text{ meq HCl}$$
$$c_{N(HCl)} = \frac{(29.71 \times 0.03926 \times 1) \text{ meq HCl}}{50.00 \text{ mL HCl}} = 0.02333 \text{ N}$$

EJEMPLO A7.4

Una muestra de 0.2121 g de $Na_2C_2O_4$ puro (134.00 g/mol) se valoró con 43.31 ml de $KMnO_4$. ¿Cuál es la normalidad de la disolución de $KMnO_4$? La reacción química es

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Por definición, en el punto de equivalencia de la valoración

$$\text{n.° meq } Na_2C_2O_4 = \text{n.° meq } KMnO_4$$

Sustituyendo las Ecuaciones A7.8 y A7.9 en esta relación nos da

$$V_{KMnO_4} \times c_{N(KMnO_4)} = \frac{\text{masa } Na_2C_2O_4 \text{ (g)}}{\text{mpeq } Na_2C_2O_4 \text{ (g/meq)}}$$

$$43.31 \text{ mL } KMnO_4 \times c_{N(KMnO_4)} = \frac{0.2121 \text{ g } \cancel{Na_2C_2O_4}}{0.13400 \text{ g } \cancel{Na_2C_2O_4}/2 \text{ meq}}$$

$$c_{N(KMnO_4)} = \frac{0.2121 \text{ g } \cancel{Na_2C_2O_4}}{43.31 \text{ mL } KMnO_4 \times 0.1340 \text{ g } \cancel{Na_2C_2O_4}/2 \text{ meq}}$$
$$= 0.073093 \text{ meq/mL } KMnO_4 = 0.07309 \text{ N}$$

Observe que la normalidad hallada en este caso es cinco veces mayor que la molaridad calculada en el Ejemplo 13.5.

Cálculo de la cantidad de analito a partir de datos de valoración

Los ejemplos siguientes ilustran cómo se calculan las concentraciones de analito a partir de normalidades. Observe que el Ejemplo A7.5 es similar al Ejemplo 13.6 del Capítulo 13.

EJEMPLO A7.5

Una muestra de 0.8040 g de una mena de hierro se disolvió en ácido. El hierro se redujo entonces a Fe^{2+} y se valoró con 47.22 mL de $KMnO_4$ 0.1121 N (0.02242 M). Calcule los resultados de este análisis en términos de (a) porcentaje de Fe (55.87 g/mol) y (b) porcentaje de Fe_3O_4 (231.54 g/mol). La reacción con el reactivo se describe mediante la ecuación

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

(a) Sabemos que en el punto de equivalencia

$$\text{n.° meq } KMnO_4 = \text{n.° meq } Fe^{2+} = \text{n.° meq } Fe_3O_4$$

Sustituyendo las Ecuaciones A7.8 y A7.6 resulta

$$V_{KMnO_4}(\text{mL}) \times c_{N(KMnO_4)}(\text{meq/mL}) = \frac{\text{masa } Fe^{2+}(g)}{\text{mpeq } Fe^{2+}(g/\text{meq})}$$

Sustituyendo los datos numéricos en esta ecuación y despejando,

$$\text{masa } Fe^{2+} = 47.22 \text{ mL } KMnO_4^- \times 0.1121 \frac{\text{meq}}{\text{mL } KMnO_4^-} \times \frac{0.055847 \text{ g}}{1 \text{ meq}}$$

Observe que el peso miliequivalente del Fe^{2+} es igual a su masa milimolar. El porcentaje de hierro es

$$\text{porcentaje de } Fe^{2+} = \frac{(47.22 \times 0.1121 \times 0.055847) \text{ g } Fe^{2+}}{0.8040 \text{ g de muestra}} \times 100\%$$
$$= 36.77\%$$

(b) Aquí,

$$\text{n.° meq } KMnO_4 = \text{n.° meq } Fe_3O_4$$

y

$$V_{KMnO_4}(\text{mL}) \times c_{N(KMnO_4)}(\text{meq/mL}) = \frac{\text{masa } Fe_3O_4(g)}{\text{mpeq } Fe_3O_4\ (g/\text{meq})}$$

Sustituyendo los datos numéricos y despejando nos da

$$\text{masa } Fe_3O_4 = 47.22 \text{ mL} \times 0.1121 \frac{\text{meq}}{\text{mL}} \times 0.23154 \frac{\text{g } Fe_3O_4}{3 \text{ meq}}$$

Observe que el peso miliequivalente de Fe_3O_3 es un tercio de su masa milimolar porque cada Fe^{2+} sufre un cambio de un electrón y el compuesto se convierte en $3Fe^{2+}$ antes de la valoración. El porcentaje de Fe_3O_4 es entonces

$$\text{porcentaje de } Fe_3O_4 = \frac{(47.22 \times 0.1121 \times 0.23154/3) \text{ g } Fe_3O_4}{0.8040 \text{ g de muestra}} \times 100\%$$
$$= 58.81\%$$

Observe que las respuestas de este ejemplo son idénticas a las del Ejemplo 13.6.

EJEMPLO A7.6

Una muestra de 0.4755 g que contiene $(NH_4)_2C_2O_4$ y compuestos inertes se disolvió en agua y se alcalinizó con KOH. El NH_3 liberado se destiló sobre 50.0 mL de H_2SO_4 0.1007 N (0.1214 M). El exceso de ácido se valoró por retroceso

con 11.3 ml de NaOH 0.1214 N. Calcule el porcentaje de N (14.007 g/mol) y de $(NH_4)_2C_2O_4$ (124.10 g/mol) en la muestra.

En el punto de equivalencia, el número de miliequivalentes de ácido y base son iguales. Sin embargo, en esta valoración están implicadas dos bases: NaOH y NH_3. Por tanto,

$$\text{n.° meq } H_2SO_4 = \text{n.° meq } NH_3 + \text{n.° meq NaOH}$$

After rearranging,

$$\text{n.° meq } NH_3 = \text{n.° meq N} = \text{n.° meq } H_2SO_4 - \text{n.° meq NaOH}$$

Sustituyendo las Ecuaciones A7.6 y A7.8 por el número de miliequivalentes de N y H_2SO_4, respectivamente, se llega a

$$\frac{\text{masa N (g)}}{\text{mpeq N (g/meq)}} = 50.00 \text{ mL } H_2SO_4 \times 0.1007 \frac{\text{meq}}{\text{mL } H_2SO_4} - 11.13 \text{ mL NaOH} \times 0.1214 \frac{\text{meq}}{\text{mL NaOH}}$$

$$\text{masa N} = (50.00 \times 0.1007 - 11.13 \times 0.1214) \text{ meq} \times 0.014007 \text{ g N/meq}$$

$$\text{porcent. de N} = \frac{(50.00 \times 0.1007 - 11.13 \times 0.1214) \times 0.014007 \text{ g N}}{0.4755 \text{ g de muestra}} \times 100\%$$

$$= 10.85\%$$

El número de miliequivalentes de $(NH_4)_2C_2O_4$ es igual al número de miliequivalentes de NH3 y N, pero el peso miliequivalente de $(NH_4)_2C_2O_4$ es igual a la mitad de su masa molar; por tanto,

$$\text{masa } (NH_4)_2C_2O_4 = (50.00 \times 0.1007 - 11.13 \times 0.1214) \text{ meq} \times 0.12410 \text{ g/2 meq}$$

porcentaje de $(NH_4)_2C_2O_4$

$$= \frac{(50.00 \times 0.1007 - 11.13 \times 0.1214) \times 0.06205 \text{ g } (NH_4)_2C_2O_4}{0.4755 \text{ g de muestra}} \times 100\%$$

$$= 48.07\%$$

APÉNDICE 8

Compuestos recomendados para la preparación de disoluciones estándar de algunos elementos comunes*

Elemento	Compuesto	Masa molar	Disolvente*	Notas
Aluminio	Al metal	26.98	HCl dil. caliente	a
Antimonio	$KSbOC_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	333.93	H_2O	c
Arsénico	As_2O_3	197.84	HCl dil.	i,b,d
Azufre	K_2SO_4	174.27	H_2O	
Bario	$BaCO_3$	197.35	HCl dil.	
Bismuto	Bi_2O_3	465.96	HNO_3	
Boro	H_3BO_3	61.83	H_2O	d,e
Bromo	KBr	119.01	H_2O	a
Cadmio	CdO	128.40	HNO_3	
Calcio	$CaCO_3$	100.09	HCl dil.	i
Cerio	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	548.23	H_2SO_4	
Cobalto	Co metal	58.93	HNO_3	a
Cobre	Cu metal	63.55	HNO_3 dil.	a
Cromo	$K_2Cr_2O_7$	294.19	H_2O	i,d
Estaño	Sn metal	118.69	HCl	
Estroncio	$SrCO_3$	147.63	HCl	a
Flúor	NaF	41.99	H_2O	b
Fósforo	KH_2PO_4	136.09	H_2O	
Hierro	Fe metal	55.85	HCl, caliente	a
Lantano	La_2O_3	325.82	HCl, caliente	f
Litio	Li_2CO_3	73.89	HCl	a
Magnesio	MgO	40.31	HCl	
Manganeso	$MnSO_4 \cdot H_2O$	169.01	H_2O	g
Mercurio	$HgCl_2$	271.50	H_2O	b
Molibdeno	MoO_3	143.94	1 M NaOH	
Níquel	Ni metal	58.70	HNO_3, caliente	a
Potasio	KCl	74.56	H_2O	a
	$KHC_8H_4O_4$	204.23	H_2O	i,d
	$K_2Cr_2O_7$	294.19	H_2O	i,d
Plata	$AgNO_3$	169.87	H_2O	a
Plomo	$Pb(NO_3)_2$	331.20	H_2O	a
Silicio	Si metal	28.09	NaOH, concd	
	SiO_2	60.08	HF	j
Sodio	NaCl	58.44	H_2O	i
	$Na_2C_2O_4$	134.00	H_2O	i,d
Titanio	Ti metal	47.90	H_2SO_4; 1 : 1	a

(continúa)

Elemento	Compuesto	Masa molar	Disolvente[†]	Notas
Tungsteno	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	329.86	H_2O	h
Uranio	U_3O_8	842.09	HNO_3	d
Vanadio	V_2O_5	181.88	HCl, caliente	
Yodo	KIO_3	214.00	H_2O	i
Zinc	ZnO	81.37	HCl	a

[*] Los datos de esta tabla se tomaron de la lista completa de B. W. Smith y M. L. Parsons, *J. Chem. Educ.*, **1973**, *50*, 679. Salvo que se especifique algo distinto, los compuestos se deben secar a 110 °C hasta peso constante.
[†] Salvo que se especifique algo distinto, los ácidos son concentrados y de grado analítico.
[a] Se ajusta bien a los criterios mencionados en la Sección 12A.2 y se aproxima a la calidad de patrón primario.
[b] Muy tóxico.
[c] Pierde $\frac{1}{2}H_2O$ a 110 °C. Después de secado, *masa molar* = 324.92. El compuesto seco debe pesarse rápidamente después de sacarlo del desecador.
[d] Disponible como patrón primario en el National Institute of Standards and Technology.
[e] H_3BO_3. Debe pesarse directamente de la botella. Pierde 1 mol de agua a 100 °C y es difícil de secar hasta peso constante.
[f] Absorbe CO_2 y H_2O. Se debe quemar inmediatamente antes de usarlo.
[g] Puede secarse a 110 °C sin pérdidas de agua.
[h] Pierde las dos moléculas de agua a 110 °C. Masa molar = 239.82. Manténgase en desecador tras el secado.
[i] Patrón primario.
[j] HF es muy tóxico y disuelve el vidrio.

APÉNDICE 9

Deducción de las ecuaciones de propagación de errores

En este apéndice se deducirán algunas ecuaciones que permiten calcular la desviación estándar de los resultados a partir de distintos tipos de cálculos aritméticos.

A9.A. Propagación de la incertidumbre de las medidas

El resultado calculado en un análisis típico requiere generalmente datos de varias medidas experimentales independientes, cada una de las cuales está sujeta a una incertidumbre aleatoria y contribuye al error aleatorio neto del resultado final. Con el fin de mostrar cómo afectan dichas incertidumbres al resultado en un análisis, supondremos que un resultado y depende de las variables experimentales, $a, b, c, \ldots$, cada una de la cuales fluctúa de forma independiente y aleatoria. Por tanto, y es función de $a, b, c, \ldots$, y se puede escribir

$$y = f(a, b, c, \ldots) \tag{A9.1}$$

La incertidumbre dy_i viene dada generalmente en función de la desviación de la media o $(y_i - \bar{y})$, que dependerá de la magnitud y del signo de las correspondientes incertidumbres $da_i, db_i, dc_i, \ldots$, Es decir,

$$dy_i = (y_i - \bar{y}) = f(da_i, db_i, dc_i, \ldots)$$

La variable en dy en función de las incertidumbres en $a, b, c, \ldots$ se puede deducir tomando los diferenciales totales en la Ecuación A9.1. Es decir,

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c,\ldots} da + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c,\ldots} db + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,b,\ldots} dc + \cdots \tag{A9.2}$$

Para desarrollar una relación entre la desviación estándar de y y la desviación estándar de a, b y c para N réplicas de la medida, emplearemos la Ecuación 6.4, lo que requiere elevar al cuadrado la Ecuación A9.2, sumar desde $i = 0$ hasta $i = N$, dividir por $N - 1$, y hacer la raíz cuadrada del resultado. El cuadrado de la Ecuación A9.2 toma la forma

$$(dy)^2 = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c,\ldots} da + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c,\ldots} db + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,b,\ldots} dc + \cdots\right]^2 \tag{A9.3}$$

Ahora se debe realizar el sumatorio de esta ecuación entre los límites $i = 1$ a $i = N$.

Al elevar al cuadrado la Ecuación A9.2, se generan dos tipos de términos en el lado derecho de la ecuación: (1) términos cuadrados y (2) términos cruzados. Los términos cuadrados toman la forma

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 da^2, \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 db^2, \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 dc^2, \ldots$$

Los términos cuadrados son siempre positivos y, por tanto, nunca se cancelan al sumarlos. Contrariamente, los términos cruzados pueden ser positivos o negativos. Ejemplos de ellos son

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial b}\right) da\,db,\ \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial c}\right) da\,dc,\ \ldots$$

Si da, db y dc representan incertidumbres aleatorias e independientes, algunos de los términos cruzados serán positivos y otros negativos. Por tanto, *el sumatorio de todos estos términos debe aproximarse a cero*, especialmente si N es elevado.

Como consecuencia de la tendencia de los términos cruzados a anularse, se puede asumir que el sumatorio de la Ecuación A9.3 desde $i = 1$ a $i = N$ está compuesto exclusivamente por los términos cuadrados. Ese sumatorio toma entonces la forma

$$\Sigma\,(dy_i)^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 \Sigma\,(da_i)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 \Sigma\,(db_i)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 \Sigma\,(dc_i)^2 + \cdots \qquad \text{(A9.4)}$$

Al dividir todo ello por $N - 1$ se obtiene

$$\frac{\Sigma\,(dy_i)^2}{N-1} = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 \frac{\Sigma\,(da_i)^2}{N-1} + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 \frac{\Sigma\,(db_i)^2}{N-1} + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 \frac{\Sigma\,(dc_i)^2}{N-1} + \cdots \qquad \text{(A9.5)}$$

Sin embargo, en la Ecuación 6.4 vemos que

$$\frac{\Sigma\,(dy_i)^2}{N-1} = \Sigma\,\frac{(y_i - \bar{y})^2}{N-1} = s_y^2$$

donde s_y^2 es la varianza de y. De la misma forma,

$$\frac{\Sigma\,(dc_i)^2}{N-1} = \frac{\Sigma\,(a_i - \bar{a})^2}{N-1} = s_a^2$$

y así sucesivamente. Por tanto, la Ecuación A9.5 se puede escribir en términos de las varianzas de las variables; es decir,

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 s_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 s_c^2 + \ldots \qquad \text{(A9.6)}$$

A9.B. La desviación estándar de los resultados calculados

En esta sección, emplearemos la Ecuación A9.6 para deducir relaciones que permitan calcular las desviaciones estándar de los resultados producidos a partir de cinco tipos de operaciones aritméticas.

A9.B.1. Suma y resta

Considere el caso en que se desea calcular y a partir de tres cantidades experimentales a, b y c mediante la ecuación

$$y = a + b - c$$

Se asume que las desviaciones estándar de estas cantidades son s_y, s_a, s_b y s_c. Al aplicar la Ecuación A9.6 se llega a

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2_{b,c} s_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2_{a,c} s_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2_{a,b} s_c^2$$

Las derivadas parciales de y respecto de las tres cantidades experimentales son

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c} = 1; \quad \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c} = 1; \quad \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,b} = -1$$

Por tanto, la varianza de y viene dada por

$$s_y^2 = (1)^2 s_a^2 + (1)^2 s_b^2 + (-1)^2 s_c^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2$$

o la desviación estándar del resultado viene dada por

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2} \tag{A9.7}$$

Así, la desviación estándar *absoluta* de una suma o de una resta es igual a la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las desviaciones estándar *absolutas* de los números que componen la suma o la resta.

A9.B.2. Producto y división

Ahora consideraremos el caso en que

$$y = \frac{ab}{c}$$

Las derivadas parciales de y respecto de a, b y c son

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c} = \frac{b}{c}; \quad \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c} = \frac{a}{c}; \quad \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right) = -\frac{ab}{c^2}$$

Al sustituir en la Ecuación A9.6 se llega a

$$s_y^2 = \left(\frac{b}{c}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 s_b^2 + \left(-\frac{ab}{c^2}\right)^2 s_c^2$$

Dividiendo esta ecuación entre el cuadrado de la ecuación original ($y^2 = a^2b^2/c^2$) da

$$\frac{s_y^2}{y^2} = \frac{s_a^2}{a^2} + \frac{s_b^2}{b^2} + \frac{s_c^2}{c^2}$$

o bien

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \tag{A9.8}$$

Por tanto, para productos y cocientes, la desviación estándar *relativa* del resultado es igual a la suma de los cuadrados de las desviaciones estándar *relativas* de los números que componen el producto o cociente.

A9.B.3. Cálculos exponenciales

Considere el siguiente cálculo:

$$y = a^x$$

Aquí, la Ecuación A9.6 adopta la forma

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial a^x}{\partial y}\right)^2 s_a^2$$

o bien

$$s_y = \frac{\partial a^x}{\partial y} s_a$$

Pero

$$\frac{\partial a^x}{\partial y} = xa^{(x-1)}$$

Entonces,

$$s_y = xa^{(x-1)}s_a$$

y dividiendo por la ecuación original ($y = a^x$) resulta

$$\frac{s_y}{y} = \frac{xa^{(x-1)}s_a}{a^x} = x\frac{s_a}{a} \qquad \text{(A9.9)}$$

Por tanto, el error relativo del resultado es igual al error relativo de los números base de la exponencial, multiplicado por el exponente.

Es importante resaltar que el error propagado al elevar un número a una potencia es diferente del que se propaga por multiplicación. Por ejemplo, considere la incertidumbre de elevar al cuadrado 4.0($\pm$0.2). En este caso el error relativo en el resultado (16.0) viene dado por la Ecuación A9.9

$$s_y/y = 2 \times (0.2/4) = 0.1 \qquad \text{o} \qquad 10\%$$

Considere ahora el caso en el que y es el producto de dos números *medidos independientemente*, los cuales, por casualidad, tiene los valores $a = 4.0(\pm 0.2)$ y $b = 4.0(\pm 0.2)$. En este caso, el error relativo del producto $ab = 16$ viene dado por la Ecuación A9.8

$$s_y/y = \sqrt{(0.2/4)^2 + (0.2/4)^2} = 0.07 \quad \text{o} \quad 7\%$$

La razón de esta aparente anomalía es que en el segundo caso el signo asociado a un error puede ser igual o distinto al del otro error. Si es el mismo, el error es idéntico al hallado en el primer caso, en el que los signos *deben* ser iguales. Por el contrario, existe la posibilidad de que un signo sea positivo y otro negativo, en cuyo caso los errores relativos tienden a anularse. Por tanto, el error probable está entre el máximo (10%) y cero.

A9.B.4. Cálculo de logaritmos

Considere el siguiente cálculo:

$$y = \log_{10} a$$

En este caso, la Ecuación A9.6 puede escribirse como

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial \log_{10} a}{\partial y}\right)^2 s_a^2$$

Pero

$$\frac{\partial \log_{10} a}{\partial y} = \frac{0.434}{a}$$

y

$$s_y = 0.434 \frac{s_a}{a} \qquad \text{(A9.10)}$$

Por tanto, la desviación estándar absoluta de un logaritmo está determinada por la desviación estándar *relativa* del número.

A9.B.5. Cálculo de antilogaritmos

Considere la siguiente relación:

$$y = \text{antilog}_{10} a = 10^a$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right) = 10^a \log_e 10 = 10^a \ln 10 = 2.303 \times 10^a$$

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 s_a^2$$

o bien

$$s_y = \frac{\partial y}{\partial a} s_a = 2.303 \times 10^a s_a$$

Dividiendo por la relación original se llega a

$$\frac{s_y}{y} = 2.303 s_a \qquad \text{(A9.11)}$$

Por tanto, la desviación estándar *relativa* del antilogaritmo de un número está determinada por la desviación estándar absoluta del número.

RESPUESTAS A PROBLEMAS Y PREGUNTAS SELECCIONADAS

Capítulo 3

3.1. (a) SQRT realiza la raíz cuadrada positiva; (b) SUM adiciona números en un rango de celdas; (c) PI muestra pi con 15 dígitos; (d) FACT realiza el factorial de un número; (e) EXP realiza la elevación de *e*, la base natural del logaritmo, a una potencia; (f) LOG realiza el logaritmo de un número en la base especificada.

3.4. `=MID(D4,2,FIND("(",D4)-2)`

3.6. `=MID(D2,FIND("(",D2,1)+1,1)`

Capítulo 4

4.1. (a) El *milimol* es la cantidad de cualquier especie elemental, como un átomo, un ion, una molécula, o un electrón que contiene 6.02×10^{23} partículas.

$$6.02 \times 10^{23} \frac{\text{partículas}}{\cancel{\text{mol}}} \times 10^{-3} \frac{\cancel{\text{mol}}}{\text{milimol}} = 6.02 \times 10^{20} \frac{\text{partículas}}{\text{milimol}}$$

(c) La masa milimolar de una especie es la masa en gramos de un milimol de la especie.

4.3. $1\ \text{L} = 10^{-3}\ \text{m}^3$

$$1\ \text{M} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1 \frac{\text{mol}}{10^{-3}\ \text{m}^3}$$

$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \text{m}$

4.4. (a) 320 kHz (c) 843 mmol (e) 89.6 μm

4.5. 5.98×10^{22} Na^+ iones

4.7. (a) 0.0712 mol (b) 8.73×10^{-4} mol
(c) 0.0382 mol (d) 1.31×10^{-3} mol

4.9. (a) 6.5 mmol (b) 41.6 mmol
(c) 8.47×10^{-3} mmol (d) 1165.6 mmol

4.11. (a) 4.90×10^{4} mg (b) 2.015×10^{4} mg
(c) 1.80×10^{6} mg (d) 2.37×10^{6} mg

4.13. (a) 2.22×10^{3} mg (b) 472.8 mg

4.14. (a) 2.51 g (b) 2.88×10^{-3} g

4.15. (a) pNa = 1.077 pCl = 1.475 pOH = 1.298
(c) pH = 0.222 pCl = 0.096 pZn = 0.996
(e) pK = 5.836 pOH = 6.385 $pFe(CN)_6$ = 6.582

4.16. (a) 1.7×10^{-5} M (c) 0.30 M
(e) 4.8×10^{-8} M (g) 2.04 M

4.17. (a) pNa = pBr = 1.699 pH = pOH = 7.00
(c) pBa = 2.46 pOH = 2.15 pH = 11.85
(e) pCa = 2.17 pBa = 2.12 pCl = 1.54
pH = pOH = 7.00

4.18. (a) 2.14×10^{-10} M (c) 0.92 M
(e) 1.66 M (g) 0.99 M

4.19. (a) $[Na^+] = 4.79 \times 10^{-2}$ M $[SO_4^{2-}] = 2.87 \times 10^{-3}$ M
(b) pNa = 1.320 pSO_4 = 2.543

4.21. (a) 1.037×10^{-2} M (b) 1.037×10^{-2} M
(c) 3.11×10^{-2} M (d) 0.288% (p/v)
(e) 0.777 mmol Cl^- (f) 405 ppm
(g) 1.984 (h) 1.507

4.23. (a) 0.281 M (b) 0.844 M (c) 68.0 g/L

4.25. (a) Disolver 23.8 g de EtOH en agua y diluir hasta 500 mL.
(b) Mezclar 23.8 g de EtOH con 476.2 g de agua.
(c) Disolver 23.8 mL de EtOH y diluir hasta 500 mL.

4.27. Diluir 300 mL de reactivo a 750 mL.

4.29. (a) Disolver 6.37 g de $AgNO_3$ en agua y diluir a 500 mL.
(b) Diluir 47.5 mL de HCl 6.00 M a 1.0 L.
(c) Disolver 2.98 g $K_4Fe(CN)_6$ en agua y diluir a 400 mL.
(d) Diluir 216 mL de la disolución de $BaCl_2$ a 600 mL.
(e) Diluir 20.3 mL del reactivo concentrado a 2.00 L.
(f) Disolver 1.67 g de Na_2SO_4 en agua y diluir a 9.00 L.

4.31. 5.01 g

4.33. (a) 0.09218 g de CO_2 (b) HCl 0.0312 M

4.35. (a) 1.505 g de SO_2 (b) $HClO_4$ 0.0595 M

4.37. 2930 mL de $AgNO_3$

Capítulo 5

5.1. (a) Los *errores constantes* tienen la misma magnitud independientemente del tamaño de la muestra. Los *errores proporcionales* son proporcionales en tamaño al tamaño de la muestra.
(c) La *media* es la suma de los resultados de un conjunto dividido por el número de resultados. La *mediana* es el valor central de un conjunto de resultados.

5.2. (1) Las fluctuaciones aleatorias de la temperatura producen cambios aleatorios en la regla del metal; (2) incertidumbres de mover y posicionar la regla dos veces; (3) juicio personal al leer regla; (4) vibraciones de la mesa y/o la regla; (5) incertidumbre al colocar la regla perpendicular al borde de la mesa.

5.3. *Error instrumental; error del método,* y *error personal.*

5.5. (1) calibración incorrecta de la pipeta; (2) temperatura diferente de la temperatura de calibración; (3) llenado incorrecto de la pipeta (por encima o por debajo de la marca).

5.7. Errores constantes y proporcionales.

5.8. (a) = −0.06% (c) −0.2%

5.9. (a) 17 g (c) 4 g

5.10. (a) 0.08% (b) 0.4% (c) 0.16%

5.11. (a) −1.0% (c) −0.10%

5.12.

	Media	Mediana	Desviación de la media	Desviación media
(a)	0.0106	0.0105	0.0004, 0.0002, 0.0001	0.0002
(c)	190	189	2, 0, 4, 3	2
(e)	39.59	39.64	0.24, 0.02, 0.34, 0.09	0.17

Capítulo 6

6.1. (a) La diferencia numérica entre el valor más alto y el más bajo.
(c) Todos los dígitos conocidos con exactitud más el primer dígito con incertidumbre.

6.2. **(a)** la desviación estándar de la muestra es

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

La varianza de la muestra es S^2.

(c) La *exactitud* representa la concordancia entre el valor medido y el valor real o aceptado. La *precisión* describe la concordancia entre las medidas realizadas en idénticas condiciones.

6.3. **(a)** En estadística, una muestra es un pequeño conjunto de medidas repetidas. En química, una muestra es una porción de un material empleada para el análisis.

6.5. La probabilidad entre 0 y $1\sigma = 0.683/2 = 0.342$; la probabilidad entre 0 y $2\sigma = 0.954/2 = 0.477$. La probabilidad entre 1σ y $2\sigma = 0.477 - 0.342 = 0.135$.

6.7.

	(a) Media	(b) Mediana	(c) Dispersión	(d) Desv. est.	(e) CV
A	3.1	3.1	1.0	0.4	12%
C	0.825	0.803	0.108	0.051	6.2%
E	70.53	70.64	0.44	0.22	0.31%

6.8.

	Error absoluto	Error relativo, ppt
A	0.10	33
C	−0.006	−7
E	0.48	6.9

6.9.

	s_y	CV	y
(a)	0.03	−2%	1.44(±0.03)
(c)	0.14×10^{-16}	1.8%	$7.5(\pm 0.1) \times 10^{-16}$
(e)	0.5×10^{-2}	6.9%	$7.6(\pm 0.5) \times 10^{-2}$

6.10.

	s_y	CV	y
(a)	0.3×10^{-9}	−4%	$6.7(\pm 0.3) \times 10^{-9}$
(c)	3	25%	12(±3)
(e)	25	50%	50(±25)

6.11.

	s_y	CV	y
(a)	0.0065	0.18%	−3.70(±0.01)
(c)	0.11	0.7%	15.8(±0.1)

6.12. **(a)** $s_y = 0.02 \times 10^{-10}$, CV = 1.9%, $y = 1.06(\pm 0.02) \times 10^{-10}$

6.13. $2.2(\pm 0.1) \times 10^3$ L

6.15. ±8 K

6.17. **(a)**

Muestra	Media	Desviación estándar
1	5.12	0.08
2	7.11	0.12
3	3.99	0.12
4	4.74	0.10
5	5.96	0.11

(b) $S_{acumulado} = 0.11\%$

(c) $S_{acumulado}$ es la media pesada de los estimadores individuales de σ. Emplea todos los datos de cinco muestras. La fiabilidad de s mejora con el número de resultados.

= 0.29%

Capítulo 7

7.1. La media de cinco medidas $\bar{x}$ es mejor estimador del valor real μ que cualquier medida única porque la distribución de medias es más estrecha que la distribución de resultados individuales.

7.3. **(a)** A medida que aumenta el tamaño de muestra, N, el intervalo de confianza disminuye en la proporción $\sqrt{N}$.

(b) A medida que aumente el nivel de confianza disminuye el intervalo de confianza.

(c) A medida que aumenta la desviación estándar s, el intervalo de confianza aumenta en proporción directa.

7.4.

	A	C	E
$\bar{x}$	3.1	0.82	70.53
s	0.37	0.05	0.22
95% CI	0.46	0.08	0.34

7.5. Conjunto A 95% CI = 0.18, conjunto C 95% CI = 0.009; conjunto E 95% CI = 0.15

7.7. **(a)** 80% CI = 18.5 ± 3.1 μg/mL; 95% CI = 18.5 ± 4.7 μg/mL

(b) 80% CI = 18.5 ± 2.2 μg/mL; 95% CI = 18 ± 3.3 μg/mL

(c) 80% CI = 18.5 ± 1.5 μg/mL; 95% CI = 18.5 ± 2.4 μg/mL

7.9. 95%, 10 medidas; 99%, 17 medidas

7.11. **(a)** 3.22 ± 0.15 meq/L **(b)** 3.22 ± 0.06 meq/L

7.13. **(a)** 12 medidas

7.15. Para C, no hay error sistemático; para H, el error sistemático está indicado.

7.17. H_0: $\mu = 5.0$ ppm; H_a: $\mu < 5.0$ ppm. Aceptar H_0, rechazas H_a.

7.19. H_0: $\mu = 1.0$ ppb; H_a: $\mu < 1.0$ ppb. Error tipo I, se rechaza H_0 cuando realmente es cierta. Tipo II, se acepta H_0 cuando es falsa.

7.21. **(a)** H_0: $\mu = 7.03$ ppm; H_a: $\mu < 7.03$ ppm. Error tipo I, se rechaza H_0 y se decide que hay un error sistemático cuando no lo hay. Error tipo II, se acepta H_0 y se decide que no hay error sistemático cuando hay uno. Test de una cola.

(c) H_0: $\sigma^2_{AA} = \sigma^2_{EC}$; H_a: $\sigma^2_{EC} < \sigma^2_{AA}$. Test de una cola. Tipo I, se decide que los resultados de AA son menos precisos que los resultados electroquímicos, cuando la precisión es la misma. Tipo II, se decide que la precisión es la misma cuando los resultados electroquímicos son más precisos.

7.23. **(a)** Test t de dos colas para cancelar la variación en las muestras y focalizar en las diferencias del método.

(b) H_0: $\mu_d = 0$, H_a: $\mu_d \neq 0$, donde μ_d es la diferencia media entre los métodos. Se rechaza H_0 al 95% de nivel de confianza.

(c) No, H_0 sería rechazada a los niveles de confianza del 90%, 95% y 99%.

7.25. **(a)**

Fuente de la variación	SS	df	MS	F
Entre suelos	0.2768	2	0.1384	17.09
En los suelos	0.0972	12	0.0081	
Total	0.374	14		

(b) $H_0 = \mu_{ejemplo1} = \mu_{ejemplo2} = \mu_{ejemplo3}$; H_a: al menos dos de las medias difieren.

(c) Se rechaza H_0 y se concluye que los sólidos difieren.

7.27. **(a)** $H_0 = \mu_{LabA} = \mu_{LabB} = \mu_{LabC} = \mu_{LabD} = \mu_{LabE}$; H_a: al menos dos de las medias difieren.

(b) $F = 6.9485$. Al 95%, $F_{0.05,4,10} = 3.48$. Los laboratorios difieren. Al 99%, los laboratorios difieren. Al nivel de confianza del 99.9%, los laboratorios son el mismo.

(c) Los laboratorios A, C y E difieren del laboratorio D, pero el B no. Los laboratorios E y A difieren del laboratorio B, pero el laboratorio C no. No existen diferencias significativas entre los laboratorios E y A.

7.29. **(a)** $\mu_{Des1} = \mu_{Des2} = \mu_{Des3} = \mu_{Des4}$; H_a: al menos dos de las medias difieren.

(b) Se acepta H_0 y se concluye que no hay diferencia.

(c) No hay diferencias.

7.31. **(a)** No se puede rechazar el valor de 41.27.

(b) Se rechaza el valor 7.388.

7.33. No se puede rechazar el valor de 4.60 ppm.

Capítulo 8

8.1. (1) Identificación de la población de la que se va a tomar la muestra, (2) toma de la muestra bruta, (3) reducción de la muestra bruta a una pequeña cantidad para el análisis.

8.3. Los factores dependen de la heterogeneidad del material, del tamaño de partícula al cual comienza la heterogeneidad, y de la incertidumbre que se puede tolerar en la composición.

8.5. **(a)** 26% **(b)** 14 ± 6 **(c)** 1.69×10^3

8.7. **(a)** RSD = 0.12 o 12% **(b)** 220 botellas **(c)** 190 ± 40 **(d)** 1.5×10^3 botellas

8.9. El esquema A tendrá la menor varianza.

8.11. No. No había muestra suficiente.

8.13. **(b)** Pendiente = 0.23, intersección = 0.16

(d) $R^2 = 0.9834$, ajustado $R^2 = 0.9779$, $F = 177.6$. La regresión es significativa (alto F). El valor de R^2 mide la fracción de la variación que se puede explicar con la regresión. El valor ajustado de R^2 indica el precio a pagar por añadir un parámetro adicional.

8.15. **(a)** Pendiente = 5.57, intersección = 0.90

(d) 1.69 mmol/L

(f) incógnita = 3.93mmol/L, $s_c = 0.08$, CV = 2.03%; para cuatro medidas, $s_c = 0.05$, CV = 1.26%.

8.17. **(a)**

E, mV	−log c
106	0.69897
115	1.100179
121	1.199971
139	1.500313
153	1.69897
158	1.899629
174	2.100179
182	2.199971
187	2.400117
211	2.69897
220	2.899629
226	3

(c) 95% CL para $m = 55.37 \pm 3.91$; 95% CL para $b = 58.04 \pm 8.11$

(e) Error estándar = 4.29, $R = 0.995$, múltiple $R = 0.995$

8.19. **(a)** Pendiente = 0.0225, intersección = 0.044, $R^2 = 0.6312$, $F = 5.135$. La gráfica no es muy lineal.

(b) Pendiente = 0.0486, intersección = 0.0106, $R^2 = 0.9936$, $F = 540.84$. La linealidad es mucho mejor. Hacer la relación compensa errores sistemáticos que afectan tanto a la muestra como al estándar interno.

(c) 9.46% agua

8.21. **(a)** 0.96 µg/mL **(b)** 0.81 µg/mL, 19% error

8.23. **(a)** Para 5.0 ng/mL, $\bar{A} = 0.0489$, $s = 0.0028$; para 10.0 ng/mL, $\bar{A} = 0.0979$, $s = 0.0054$.

(b) $A = 0.0098c_{Zn} - 0.00002$; sensibilidad de calibración = 0.0098 (ng/mL)$^{-1}$, sensibilidad analítica a 5.0 ng/mL = 3.47 (ng/mL)$^{-1}$.

(c) LD = 1.44 ng/mL

(d) $c_{Zn} = 6.63$ ng/mL, $s = 0.005$

8.25. Media 50.3, $\sigma = 2.2$, UCL = 56.9, LCL = 43.7; el proceso estuvo siempre bajo control.

Capítulo 9

9.1. **(a)** Un *electrolito débil* se ioniza sólo parcialmente en un disolvente. El $NaHCO_3$ es un ejemplo.

(c) El *ácido conjugado de una base de Brønsted-Lowry* es la especie que se forma cuando la base acepta un protón. NH_4^+ es el ácido conjugado de la base NH_3.

(e) Un *disolvente anfiprótico* puede actuar como ácido o como base. El agua es un ejemplo.

(g) *Autoprotólisis* es la autoionización de un disolvente para producir un ácido conjugado y una base conjugada.

(i) El *principio de Le Châtelier* establece que la posición de un equilibrio siempre se desplaza en el sentido que alivia la tensión aplicada al sistema.

9.2. **(a)** Un *soluto anfiprótico* es una especie química que puede actuar como ácido o como base. El ion dihidrógeno fosfato es un ejemplo de un soluto anfiprótico.

(c) Un disolvente nivelador es aquel en el que todos los ácidos (o bases) de una serie se disocian completamente. El agua es un ejemplo, ya que ácidos fuertes como el HCl y el $HClO_4$ se disocian totalmente.

9.3. Para un equilibrio acuoso en el que el agua sea un participante, la concentración del agua es normalmente tan alta en comparación con la de los otros reactivos o productos que se puede asumir que es constante e independiente de la posición del equilibrio. Para un sólido puro, la concentración de las especies en la fase sólida es constante. Mientras el sólido exista como una segunda fase, su efecto en el equilibrio es constante y se incluye dentro de la constante de equilibrio.

9.4.

	Ácido	Base conjugada
(a)	HOCl	OCl^-
(c)	NH_4^+	NH_3
(e)	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}

9.6. **(a)** $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

(c) $2CH_3NH_2 \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + CH_3NH^-$

9.7. **(a)** $K_b = \dfrac{K_w}{K_a} = \dfrac{1.00 \times 10^{-14}}{2.31 \times 10^{-11}} = 4.33 \times 10^{-4} = \dfrac{[C_2H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_2H_5NH_2]}$

(c) $K_a = 5.90 \times 10^{-6} = \dfrac{[H_3O^+][C_5H_5N]}{[C_5H_5NH^+]}$

(e) $\beta_3 = K_1K_2K_3 = 2 \times 10^{-21} = \dfrac{[H_3O^+]^3[AsO_4^{3-}]}{[H_3AsO_4]}$

9.8. (a) $K_{ps} = [Cu^+][I^-]$
(b) $K_{ps} = [Pb^{2+}][Cl^-][F^-]$
(c) $K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2$
9.10. (b) $K_{ps} = 3.2 \times 10^{-12}$ (d) $K_{ps} = 1.0 \times 10^{-15}$
9.13. (a) 1.0×10^{-9} M (b) 0.3 M
9.15. (a) 0.0125 M (b) 7.0×10^{-3} M
(c) 4.8×10^{-7} M (d) 6.1×10^{-6} M
9.17. (a) $PbI_2 > BiI_3 > CuI > AgI$ en agua.
(b) $PbI_2 > CuI > AgI > BiI_3$ en NaI 0.10 M.
(c) $PbI_2 > BiI_3 > CuI > AgI$ en una disolución 0.01 M del soluto catión.
9.20. (a) $[H_3O^+] = 3.0 \times 10^{-5}$ M, $[OH^-] = 3.3 \times 10^{-10}$ M
(c) $[OH^-] = 6.3 \times 10^{-3}$ M, $[H_3O^+] = 1.6 \times 10^{-12}$ M
(e) $[OH^-] = 2.6 \times 10^{-4}$ M, $[H_3O^+] = 3.9 \times 10^{-11}$ M
(g) $[H_3O^+] = 5.24 \times 10^{-4}$ M, $[OH^-] = 1.91 \times 10^{-11}$ M
9.21. (a) $[H_3O^+] = 1.10 \times 10^{-2}$ M
(b) $[H_3O^+] = 1.17 \times 10^{-8}$ M
(e) 1.46×10^{-4} M
9.23. La *capacidad de tamponamiento* de una disolución se define como el número de moles de un ácido fuerte (o una base fuerte) necesario para provocar un cambio de 1.00 unidad de pH en 1.00 L de esa disolución.
9.25. Dado que las relaciones entre las cantidades de ácido débil y base conjugada son idénticas, las tres disoluciones tendrán el mismo pH. Sin embargo, diferirán en la capacidad de tamponamiento, siendo la de (a) la más alta y la de (c) la más baja.
9.26. (a) Ácido málico/malato de sodio e hidrógeno.
(c) NH_4Cl/NH_3
9.27. 15.5 g de formato sódico
9.29. 194 mL de HCl

Capítulo 10

10.1. (a) La *actividad*, a_A, es la concentración efectiva de una especie química A en disolución. El *coeficiente de actividad*, γ_A, es el factor numérico necesario para convertir la concentración molar de la especie química A en actividad: $a_A = \gamma_A[A]$.
(b) La *constante termodinámica de equilibrio* está referida a un sistema ideal dentro del cual cada especie química no se ve afectada por las otras. Una *constante de equilibrio basada en concentración* tiene en cuenta la influencia de unas especies en otras. La constante de equilibrio termodinámica se basa en las actividades de los reactivos y productos y es independiente de la fuerza iónica; la constante de equilibrio de concentración se basa en las concentraciones molares de reactivos y productos.
10.3. (a) La fuerza iónica debería disminuir.
(b) La fuerza iónica no debería cambiar.
(c) La fuerza iónica debería aumentar.
10.5. La pendiente inicial es más pronunciada porque los iones de carga múltiple se desvían más de la idealidad que los iones con una sola carga.
10.7. (a) 0.16 (c) 1.2
10.8. (a) 0.20 (c) 0.073
10.10. (a) 1.7×10^{-12} (c) 7.6×10^{-11}
10.11. (a) 5.2×10^{-6} M (b) 6.3×10^{-6} M
(c) 9.53×10^{-12} M (d) 1.5×10^{-7} M
10.12. (a) (1) 1.4×10^{-6} M (2) 1.0×10^{-6} M
(b) (1) 2.1×10^{-5} M (2) 1.3×10^{-5} M
(c) (1) 2.9×10^{-5} M (2) 1.0×10^{-5} M
(d) (1) 1.4×10^{-5} M (2) 2.0×10^{-6} M
10.13. (a) (1) 2.2×10^{-4} M (2) 1.8×10^{-4} M
(b) (1) 1.7×10^{-4} M (2) 1.2×10^{-4} M
(c) (1) 3.3×10^{-8} M (2) 6.6×10^{-9} M
(d) (1) 1.3×10^{-3} M (2) 7.8×10^{-4} M
10.14. (a) −19% (c) −40% (e) −46%
10.15. (a) 32%

Capítulo 11

11.3. Una ecuación de balance de masa se deduce relacionando la concentración de cationes y aniones de forma que el número de mol/L de carga positiva = número de mol/L de carga negativa. Para un ion con carga doble como el Ba^{2+}, la concentración de carga por cada mol es dos veces la *concentración* molar. Es decir, n.º mol/L carga positiva = $2[Ba^{2+}]$. Para Fe^{3+} es tres veces la concentración molar. Por tanto, en las ecuaciones de balance de cargas, la concentración molar de las especies con carga múltiple se multiplican siempre por la carga.
11.4. (a) $0.20 = [H_3AsO_4] + [H_2AsO_4^-] + [HAsO_4^{2-}] + [AsO_4^{3-}]$
(c) $0.0500 + 0.100 = [ClO^-] + [HClO]$
(e) $0.100 = [Na^+] = [OH^-] + 2[Zn(OH)_4^{2-}]$
(g) $[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}([F^-] + [HF])$
11.6. (a) 2.1×10^{-4} M (c) 2.1×10^{-4} M
11.7. (a) 1.65×10^{-4} M (c) 2.75×10^{-5} M
11.8. (a) 5.1×10^{-9} M (b) 5.1×10^{-12} M
11.10. (a) 0.1 M
11.11. 1.4×10^{-5} M
11.13. (a) $Cu(OH)_2$ precipita primero
(b) 9.8×10^{-10} M
(c) 9.6×10^{-9} M
11.15. (a) 8.3×10^{-13} M (b) 1.6×10^{-11} M
(c) 1.3×10^{2} (d) 1.3×10^{4}
11.17. 1.877 g
11.19. (a) 0.0101 M; 49% (b) 7.14×10^{4}; 70%

Capítulo 12

12.1. (a) Un *precipitado coloidal* consiste en partículas sólidas de dimensiones inferiores a 10^{-4} cm. Un *precipitado cristalino* consiste en partículas sólidas de dimensiones de al menos 10^{-4} cm o mayores. Como consecuencia, los precipitados cristalinos se depositan rápidamente, mientras que los coloidales permanecen suspendidos en la disolución salvo que se provoque su aglomeración.
(c) La *Precipitación* es el proceso en el que se forma una fase sólida y se separa de la disolución cuando se excede el producto de solubilidad de una especie química. La *coprecipitación* es un proceso por el que compuestos normalmente solubles se separan de la disolución durante la formación de un precipitado.
(e) La *Oclusión* es un tipo de coprecipitación en la que un compuesto queda atrapado dentro de un hueco que se genera cuando se forma un cristal rápidamente. La *formación de un cristal mixto* es también un tipo de coprecipitación en el que un ion de un contaminante sustituye a un ion de la red cristalina.
12.2. (a) La *digestión* es un proceso en el que se calienta un precipitado en presencia de la disolución en la que se formó (aguas madres). La digestión mejora la pureza y la filtrabilidad del precipitado.

(c) En la *reprecipitación*, el sólido precipitado y filtrado se redisuelve y vuelve a formarse en la nueva disolución. Dado que la concentración de impurezas en la nueva disolución es menor, el segundo precipitado contiene menos impurezas por coprecipitación.

(e) La *capa del contra-ion* describe una capa de disolución que rodea a una partícula cargada que contiene un exceso suficiente de iones de carga contraria para equilibrar la carga de la superficie de la partícula.

(g) La *sobresaturación* describe un estado inestable en el que una disolución contiene una concentración de soluto mayor que la de saturación. La supersaturación se alivia precipitando el exceso de soluto.

12.3. Un *agente quelatante* es un compuesto orgánico que contiene dos o más grupos dadores de electrones colocados de forma que se formen anillos de cinco o seis miembros cuando los grupos dadores complejan a un catión.

12.5. (a) carga positiva (b) Ag^+ adsorbido (c) NO_3^-

12.7. La *peptización* es el proceso mediante el cual un coloide coagulado retorna a su estado dispersado original como consecuencia de una disminución en la concentración del eletrolito en disolución en contacto con el precipitado. Se puede evitar la peptización lavando el coloide coagulado con una disolución del electrolito en vez de agua.

12.9. *Nota:* $\mathcal{M}$ significa masa molar o atómica en las ecuaciones siguientes.

(a) masa SO_3 = masa $BaSO_4 \times \dfrac{\mathcal{M}_{SO_3}}{\mathcal{M}_{BaSO_4}}$

(c) masa In = masa $In_2O_3 \times \dfrac{2\mathcal{M}_{In}}{\mathcal{M}_{In_2O_3}}$

(e) masa CuO = masa $Cu_2(SCN)_2 \times \dfrac{2\mathcal{M}_{CuO}}{\mathcal{M}_{Cu_2(SCN)_2}}$

(i) masa $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ = masa $B_2O_3 \times \dfrac{\mathcal{M}_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}}{2\mathcal{M}_{B_2O_3}}$

12.10. 60.59% KCl

12.12. 0.828 g $Cu(IO_3)_2$

12.14. 0.778 g AgI

12.18. 17.23% C

12.20. 41.46% Hg_2Cl_2

12.22. 38.74% NH_3

12.24. 0.550 g $BaSO_4$

12.26. (a) 0.239 g de muestra
(b) 0.494 g AgCl
(c) 0.406 g de muestra

12.28. 4.72% Cl^-, 27.05% I^-

12.30. 0.498

12.32. (a) 0.369 g $Ba(IO_3)_2$ (b) 0.0149 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

Capítulo 13

13.2. (a) El *milimol* es la cantidad de una especie elemental, como un átomo, un ion, molécula o electrón. Un milimol contiene 10^{-3} moles o

$$6.02 \times 10^{23}\ \frac{\text{partículas}}{\text{mol}} \times 10^{-3}\ \frac{\text{mol}}{\text{milimol}} = 6.02 \times 10^{20}\ \frac{\text{partículas}}{\text{milimol}}$$

(c) La *relación estequiométrica* es la relación molar entre dos especies que aparecen en una reacción química ajustada.

13.3. (a) El *punto de equivalencia* en una valoración es el punto en el que se ha añadido suficiente valorante para ser estequiométricamente equivalente a la cantidad de analito presente inicialmente. El *punto final* es el punto en el que un cambio físico observable señala el punto de equivalencia.

13.4. La determinación de Fajans de cloruro implica una valoración directa, mientras que el método Volhard requiere dos disoluciones estándar y una etapa de filtración para eliminar AgCl.

13.5. (a) $\dfrac{1\ \text{mol}\ H_2NNH_2}{2\ \text{mol}\ I_2}$ (c) $\dfrac{1\ \text{mol}\ Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}{2\ \text{mol}\ H^+}$

13.6. A diferencia de $AgCO_3$ y AgCN, la solubilidad de AgI no se ve afectada por la acidez. Además, AgI es menos soluble que AgSCN. La etapa de filtración es entonces innecesaria en la determinación de yoduro, mientras que es necesaria en la determinación de carbonato o cianuro.

13.8. (a) Disolver 6.37 g de $AgNO_3$ en agua y diluir a 750 mL.
(b) Diluir 108 mL de HCl 6.00 M a 2.00 L.
(c) Disolver 6.22 g $K_4Fe(CN)_6$ en agua y diluir a 750 mL.
(d) Diluir 115 mL de $BaCl_2$ 0.500 M a 600 mL con agua.
(e) Diluir 25 mL del reactivo comercial a un volumen de 2.0 L.
(f) Disolver 1.67 g de Na_2SO_4 en agua y diluir a 9.00 L.

13.10. 8.190×10^{-2} M

13.12. 0.06581 M

13.13. 0.1799 M $HClO_4$, 0.1974 M NaOH

13.15. 0.09537 M

13.16. 116.7 mg de analito

13.18. 4.61% As_2O_3

13.19. La estequiometría es 1:1, por lo que sólo se ha valorado uno de los cloruros.

13.21. (a) $Ba(OH)_2$ 1.19×10^{-2} M (b) 2.2×10^{-5} M
(c) Error rel. = −3 ppt, error absoluto = -3.0×10^{-5} M

13.23. 15.60 mg de sacarina por tableta

13.26. 21.5% CH_2O

13.27. 0.4348% de warfarin

13.29. 10.6% Cl^-; 55.65% ClO_4^-

13.31.

Vol $AgNO_3$, mL	$[Ag^+]$	pAg
5.00	1.6×10^{-11} M	10.80
40.00	7.1×10^{-7} M	6.15
45.00	2.6×10^{-3} M	2.30

13.32. (a) 0.81% (c) 2.5%

Capítulo 14

En las respuestas de este capítulo, (Q) indica que la respuesta se ha obtenido resolviendo la ecuación cuadrática.

14.1. (a) El pH inicial de la disolución de NH_3 será menor que el de la disolución que contiene NaOH. Con la primera adición del valorante, el pH de la disolución de NH_3 decrecerá rápidamente, nivelándose entonces y haciéndose prácticamente constante hacia la mitad de la valoración. Sin embargo, las adiciones de ácido estándar a la disolución de NaOH harán que el pH decrezca gradualmente y casi de forma lineal hasta que se alcance el punto. El pH del punto de equivalencia de la disolución de NH_3 estará por debajo de 7, mientras que para la disolución de NaOH será exactamente 7.

(b) Después del punto de equivalencia, el pH viene determinado por el exceso de valorante, y las curvas serán idénticas.

14.3. La limitada sensibilidad del ojo humano a pequeñas diferencias de color hace que sea necesario que una de las formas del indicador alcance un exceso de 10 veces para ver un cambio de color. Esto corresponde a un intervalo de pH de 1 unidad sobre el pK del indicador.

14.5. Porque las reacciones con ácidos o bases fuertes son más completas que las de los débiles. Dan lugar a puntos finales más estrechos.

14.6. **(a)** NaOCl **(c)** CH_3NH_2

14.7. **(a)** HIO_3 **(b)** ácido pirúvico

14.9. 3.24

14.11. **(a)** 14.94

14.12. **(a)** 12.94

14.13. −0.607

14.15. 7.04(Q)

14.18. **(a)** 1.05 **(b)** 1.05 **(c)** 1.81 **(d)** 1.81 **(e)** 12.60

14.19. **(a)** 1.30 **(b)** 1.37

14.21. **(a)** 4.26 **(b)** 4.76 **(c)** 5.76

14.23. **(a)** 11.12 **(b)** 10.62 **(c)** 9.53 (Q)

14.25. **(a)** 12.04 (Q) **(b)** 11.48 (Q) **(c)** 9.97 (Q)

14.27. **(a)** 1.94 **(b)** 2.45 **(c)** 3.52

14.29. **(a)** 2.41 (Q) **(b)** 8.35 **(c)** 12.35 **(d)** 3.84

14.32. **(a)** 3.85 **(b)** 4.06 **(c)** 2.63 (Q) **(d)** 2.10 (Q)

14.34. **(a)** 0.00 **(c)** −1.000 **(e)** −0.500 **(g)** 0.000

14.37. **(b)** −0.141

14.38.

V_{HCl}	pH	V_{HCl}	pH
0.00	13.00	49.00	11.00
10.00	12.82	50.00	7.00
25.00	12.52	51.00	3.00
40.00	12.05	55.00	2.32
45.00	11.72	60.00	2.04

14.39. El indicador debe cambiar de color en el rango de pH 6.5 a 9.8. El púrpura de cresol (rango 7.6 a 9.2, Tabla 14.1) debería ser bastante apropiado.

14.41.

Vol, mL	(a) pH	(c) pH
0.00	2.09 (Q)	3.12
5.00	2.38 (Q)	4.28
15.00	2.82 (Q)	4.86
25.00	3.17 (Q)	5.23
40.00	3.76 (Q)	5.83
45.00	4.11 (Q)	6.18
49.00	4.85 (Q)	6.92
50.00	7.92	8.96
51.00	11.00	11.00
55.00	11.68	11.68
60.00	11.96	11.96

14.42. **(a)**

Vol HCl, mL	pH	Vol HCl, mL	pH
0.00	11.12	49.00	7.55
10.00	10.20	50.00	5.27
15.00	9.61	51.00	3.00
25.00	9.24	55.00	2.32
40.00	8.64	60.00	2.04
45.00	8.29		

14.43.

Vol, mL	(a) pH	(c) pH
0.00	2.80	4.26
5.00	3.65	6.57
15.00	4.23	7.15
25.00	4.60	7.52
40.00	5.20	8.12
49.00	6.29	9.21
50.00	8.65	10.11
51.00	11.00	11.00
55.00	11.68	11.68
60.00	11.96	11.96

14.44. **(a)** $\alpha_0 = 0.215$; $\alpha_1 = 0.785$ **(c)** $\alpha_0 = 0.769$; $\alpha_1 = 0.231$ **(e)** $\alpha_0 = 0.917$; $\alpha_1 = 0.083$

14.45. 6.61×10^{-2} M

14.47. Láctico, pH = 3.61, [HA] = 0.0768, $[A^-] = 0.0432$, $\alpha_1 = 0.360$
Sulfámico, [HA] = 0.095, $[A^-] = 0.155$, $\alpha_0 = 0.380$; $\alpha_1 = 0.620$

Capítulo 15

15.1. El ion HPO_4^{2-} es un ácido tan débil ($K_a = 4.5 \times 10^{-13}$) que el cambio de pH en el tercer punto de equivalencia es demasiado pequeño para ser observable.

15.2. **(a)** aproximadamente neutro **(c)** neutro **(e)** básico **(g)** ácido

15.4. Verde de bromocresol

15.6. **(a)** Verde de bromocresol **(c)** púrpura de cresol **(e)** Verde de bromocresol **(g)** fenolftaleína

15.7. **(a)** 1.90 (Q) **(c)** 1.64 (Q) **(e)** 4.21 (Q)

15.8. **(a)** 4.63 **(c)** 4.28 **(e)** 9.80

15.9. **(a)** 11.99 (Q) **(c)** 9.70 **(e)** 12.58 (Q)

15.10. **(a)** 2.01 (Q) **(b)** 7.18 **(c)** 10.63 **(d)** 2.55 (Q) **(e)** 2.06 (Q)

15.12. **(a)** 1.54 (Q) **(b)** 1.99 (Q) **(c)** 12.07 (Q) **(d)** 12.01 (Q)

15.14. **(a)** $[SO_3^{2-}]/[HSO_3^-] = 15.2$
(b) $[HCit^{2-}]/[Cit^{3-}] = 2.5$
(c) $[HM^-]/[M^{2-}] = 0.498$
(d) $[HT^-]/[T^{2-}] = 0.232$

15.16. 50.2 g

15.18. **(a)** 2.11 (Q) **(b)** 7.38

15.20. Mezclar 442 mL de Na_2CO_3 0.300 M con (1000 − 442) = 558 mL de HCl 0.200 M.

15.22. Mezclar 704 mL de HCL 0.400 M con 296 mL de Na_3AsO_4 0.500 M.

15.25. El volumen hasta el primer punto final debería ser menor de la mitad del volumen total hasta el segundo punto final, porque en la valoración desde el primero hasta el segundo punto final se valoran ambos analitos, mientras que hasta el primer punto, sólo se valora el H_3PO_4.

15.27.

V_{acid}	pH	V_{acid}	pH
0.00	13.00	35.00	7.98
10.00	12.70	44.00	6.70
20.00	12.15	45.00	4.68
24.00	11.43	46.00	2.68
25.00	10.35	50.00	2.00
26.00	9.26		

15.29. (a) $\dfrac{[H_3AsO_4][HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]^2} = 1.9 \times 10^{-5}$

15.30. $\dfrac{[NH_3][HOAc]}{[NH_4^+][OAc^-]} = 3.26 \times 10^{-5}$

15.31.

	pH	D	α_0	α_1	α_2	α_3
(a)	2.00	1.112×10^{-4}	0.899	0.101	3.94×10^{-5}	
	6.00	5.500×10^{-9}	1.82×10^{-6}	0.204	0.796	
	10.00	4.379×10^{-9}	2.28×10^{-12}	2.56×10^{-5}	1.000	
(c)	2.00	1.075×10^{-6}	0.931	6.93×10^{-2}	1.20×10^{-4}	4.82×10^{-9}
	6.00	1.882×10^{-14}	5.31×10^{-5}	3.96×10^{-2}	0.685	0.275
	10.00	5.182×10^{-15}	1.93×10^{-16}	1.44×10^{-9}	2.49×10^{-4}	1.000
(e)	2.00	4.000×10^{-4}	0.250	0.750	1.22×10^{-5}	
	6.00	3.486×10^{-9}	2.87×10^{-5}	0.861	0.139	
	10.00	4.863×10^{-9}	2.06×10^{-12}	6.17×10^{-4}	0.999	

Capítulo 16

16.1. El dióxido de carbono no se enlaza fuertemente con las moléculas de agua y, por tanto, se volatiliza rápidamente del medio acuoso. Cuando están disueltas en agua, las moléculas de HCl están totalmente disociadas en H_3O^+ y Cl^- que no son volátiles.

16.3. El patrón primario Na_2CO_3 se puede obtener calentando el patrón primario $NaHCO_3$ a 270-300 °C durante una hora aproximadamente. La reacción es
$2\,NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$

16.5. Para una valoración de 40 mL, se requieren 0.16 g de $KH(IO_3)_2$ mientras que se necesitan 0.045g de HBz. El error de pesada sería menor para el $KH(IO_3)_2$. Una segunda razón sería que el $KH(IO_3)_2$ es un ácido fuerte y el HBz no lo es.

16.8. (a) Disolver 17 g de KOH y diluir a 2.0 L.
(b) Disolver 9.5 g de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ y diluir a 2.0 L.
(c) Diluir unos 120 mL de reactivo a 2.0 L.

16.10. (a) 0.1026 M (b) $s = 0.00039$, CV = 0.38%
(c) dispersión = 0.00091

16.12. (a) 0.1388 M (b) 0.1500 M

16.14. (a) 0.08387 M (b) 0.1007 M (c) 0.1311 M

16.16. (a) 0.28 a 0.36 g de Na_2CO_3
(c) 0.85 a 1.1 g de HBz
(e) 0.17 a 0.22 g de TRIS

16.17.

mL HCl	SD TRIS	SD Na_2CO_3	SD $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$
20.00	0.00004	0.00009	0.00003
30.00	0.00003	0.00006	0.00002
40.00	0.00002	0.00005	0.00001
50.00	0.00002	0.00004	0.00001

16.19. 0.1217 g H_2T/100 mL

16.21. (a) 46.25% $Na_2B_4O_7$
(b) 87.67% $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
(c) 32.01% B_2O_3
(d) 9.94% B

16.23. 24.4% HCHO

16.25. 7.079% de ingrediente activo

16.27. El $MgCO_3$ con una masa molar de 84.31 parece ser un buen candidato.

16.29. 3.35×10^3 ppm

16.31. 6.333% P

16.32. 13.33% analito

16.33. 25.98% neohetramina

16.35. 3.92% N

16.37. (a) 10.09% N (c) 47.61% $(NH_4)_2SO_4$

16.39. 15.23% $(NH_4)_2SO_4$ y 24.39% NH_4NO_3

16.40. 69.84% KOH; 21.04% K_2CO_3; 9.12% H_2O

16.42.

(a)	(b)	(c)	(d)
9.07 mL de HCl	18.15 mL de HCl	19.14 mL HCl	9.21 mL de HCl
13.61 mL de HCl	27.22 mL de HCl	23.93 mL HCl	12.27 mL de HCl
22.68 mL de HCl	36.30 mL de HCl	28.71 mL HCl	21.48 mL de HCl
36.30 mL de HCl	45.37 mL de HCl	38.28 mL HCl	24.55 mL de HCl

16.44. (a) 4.314 mg NaOH/mL
(b) 7.985 mg de Na_2CO_3/mL y 4.358 mg de $NaHCO_3$/mL
(c) 3.455 mg de Na_2CO_3/mL y 4.396 mg de NaOH/mL
(d) 8.215 mg de Na_2CO_3/mL
(e) 13.46 mg de $NaHCO_3$/mL

16.46. El peso equivalente de un ácido que se pesa a partir del material puro contiene un mol de protones valorable en una reacción específica. El peso equivalente de una base es el peso del componente puro que consume un mol de protones en una reacción específica.

16.48. (a) 0.4598 M HOAc (b) 2.75% HOAc

Capítulo 17

17.1. (a) Un *quelato* es un complejo cíclico que consiste en un ion metálico y un reactivo que contiene dos o más grupos dadores de electrones colocados de formar que puedan enlazar al ion metálico para forma un anillo heterocíclico.
(c) Un *ligando* es una especie que contiene uno o más grupos dadores de pares electrónicos que tiende a formar enlaces con iones metálicos.
(e) Una *constante de formación condicional* es una constante de equilibrio para la reacción entre un ion metálico y un agente complejante que se aplica sólo cuando el pH y/o la concentración de otros agentes complejantes están cuidadosamente especificados.
(g) La *dureza del agua* es la concentración de carbonato de calcio que es equivalente a la concentración molar de todos los carbonatos de metales multivalentes en el agua.

17.3. Los ligandos polidentados forman habitualmente complejos más estables que los ligandos monodentados. A menudo forman sólo un único complejo con el catión, lo que simplifica las curvas de valoración y hace más fácil la detección del punto final.

17.5. (a) $Zn(NH_3)_4^{2+}$ (b) $AgCl_2^-$ (c) $Cu(SO_4)_2^{2-}$
(d) $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ (e) $Fe(CN)_6^{4-}$

17.7. (a) $\alpha_1 = \dfrac{K_a}{[H^+] + K_a}$

(b) $\alpha_2 = \dfrac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$

(c) $\alpha_3 = \dfrac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$

17.9. $\beta_3' = (\alpha_2)^3 \beta_3 = \dfrac{[Fe(Ox)_3^{3-}]}{[Fe^{3+}](c_T)^3}$

17.11. $\beta_n = \dfrac{[ML_n]}{[M][L]^n}$

Tomando logaritmos a ambos lados da $\beta_n = \log [ML_n] - \log [M] - n \log [L]$

Al convertir el lado derecho en funciones p, $\log \beta_n = pM + npL - pML_n$

17.13. 0.00845 M

17.15. (a) 40.25 mL (c) 48.63 mL (e) 28.37 mL

17.17. 3.195%

17.19. 1.228% Tl_2SO_4

17.21. 184.0 ppm Fe^{3+} y 213.0 ppm Fe^{2+}

17.23. 55.16% Pb y 44.86% Cd

17.25. 99.7% ZnO y 0.256% Fe_2O_3

17.27. 64.68 ppm K^+

17.29. 8.518% Pb, 24.86% Zn, 64.08% Cu y 2.54% Sn

17.31. (a) 2.8×10^4 (b) 3.0×10^6 (c) 4.9×10^7

17.34. (b) 350.0 ppm

Capítulo 18

18.1. (a) La *oxidación* es un proceso en el que las especies pierden uno o más electrones.

(c) Un *puente salino* es un dispositivo que proporciona contacto eléctrico pero previene la mezcla de disoluciones distintas en una celda electroquímica.

(e) La *ecuación de Nernst* relaciona el potencial con la concentración (estrictamente, actividades) de los participantes en un semicelda electroquímica.

18.2. (a) el *potencial de electrodo* es el potencial de una celda electroquímica en la que un electrodo de hidrógeno actúa como electrodo de referencia en la izquierda de la semicelda, y la semicelda de interés está a la derecha.

(c) El *potencial estándar de electrodo* para una semirreacción es el potencial de una celda que consiste en la semirreacción de interés a la derecha y un electrodo estándar de hidrógeno a la izquierda. Las actividades de los participantes en la semirreacción están especificadas al valor de 1. El potencial estándar de electrodo es siempre un *potencial de reducción*.

18.3. (a) La *reducción* es el proceso en el cual una sustancia adquiere electrones; un agente reductor es un proveedor de electrones.

(c) El *ánodo* de una celda es el electrodo en el que ocurre la oxidación. El *cátodo* es el electrodo en el que ocurre la reducción.

(e) El *potencial estándar de electrodo* es el potencial de una celda en la que el electrodo estándar de hidrógeno actúa de referencia a la izquierda y todos los participantes en los procesos del electrodo de la derecha tienen actividad 1. El *potencial formal* difiere en que las *concentraciones* molares de todos los reactivos y productos son la unidad y las concentraciones de otras especies en disolución están especificadas cuidadosamente.

18.4. El primer potencial estándar es el de una disolución saturada con I_2, que tiene una actividad $I_2(ac)$ significativamente más baja que 1. El segundo potencial es el de una semicelda *hipotética* en la que la actividad es la unidad. Aunque la segunda celda es hipotética, resulta útil en cualquier caso para calcular potenciales de electrodo de disolución no saturada de I_2.

18.5. Para mantener la disolución saturada con $H_2(g)$. Sólo entonces la actividad del hidrógeno es constante y el potencial del electrodo constante y reproducible.

18.7. (a) $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$
(c) $2NO_3^- + Cu(s) + 4H^+ \rightarrow 2NO_2(g) + 2H_2O + Cu^{2+}$
(e) $Ti^{3+} + Fe(CN)_6^{3-} + H_2O \rightarrow TiO^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} + 2H^+$
(g) $2Ag(s) + 2I^- + Sn^{4+} \rightarrow 2AgI(s) + Sn^{2+}$
(i) $5HNO_2 + 2MnO_4^- + H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

18.8. (a) Agente oxidante Fe^{3+}; $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$
Agente reductor Sn^{2+}; $Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$
(c) Agente oxidante NO_3^-; $NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2(g) + H_2O$
Agente reductor Cu; $Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$
(e) Agente oxidante $Fe(CN)_6^{3-}$; $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$
Agente reductor Ti^{3+}; $Ti^{3+} + H_2O \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$
(g) Agente oxidante Sn^{4+}; $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$
Agente reductor Ag; $Ag(s) + I^- \rightleftharpoons AgI(s) + e^-$
(i) Agente oxidante MnO_4^-; $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
Agente reductor HNO_2; $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$

18.9. (a) $MnO_4^- + 5VO^{2+} + 11H_2O \rightarrow Mn^{2+} + 5V(OH)_4^+ + 2H^+$
(c) $Cr_2O_7^{2-} + 3U^{4+} + 2H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3UO_2^{2+} + H_2O$
(e) $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + H_2O$
(g) $HPO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 3OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + 2MnO_4^{2-} + 2H_2O$
(i) $V^{2+} + 2V(OH)_4^+ + 2H^+ \rightarrow 3VO^{2+} + 5H_2O$

18.11. (a) $AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$
$V^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + e^-$
$Ti^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti^+$
$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$
$Ag(s) + Br^- \rightleftharpoons AgBr(s) + e^-$
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$
$Ti^+ \rightleftharpoons Ti^{3+} + 2e^-$

(b), (c)	E^0
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01
$Ti^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti^+$	1.25
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.36
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	0.073
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	−0.256
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.763

18.13. (a) 0.297 V (b) 0.190 V (c) −0.152 V (d) 0.048 V (e) 0.007 V

18.16. (a) 0.78 V (b) 0.198 V (c) −0.355 V (d) 0.210 V (e) 0.177 V (f) 0.86 V

18.18. (a) −0.280 V, ánodo
(b) −0.090 V, ánodo
(c) 1.003 V, cátodo
(d) 0.171 V, cátodo
(e) −0.009 V, ánodo

18.20. 0.390 V

18.22. −0.96 V

18.24. −1.25 V

18.25. 0.13 V

Capítulo 19

19.1. El potencial de electrodo de un sistema es el potencial de electrodo de todo proceso de semicelda en equilibrio en el sistema.

19.4. Para puntos previos a la equivalencia, los datos de potencial se calculan a partir del potencial estándar del analito y las concentraciones analíticas del analito y los productos. Los puntos postequivalencia se basan en el potencial estándar del valorante y sus concentraciones analíticas. El potencial en el punto de equivalencia se calcula a partir de los dos potenciales estándar y de la relación estequiométrica entre el analito y el valorante.

19.6. Siempre que el valorante y el analito reaccionen en una relación distinta a 1:1, se obtendrá una curva de valoración asimétrica.

19.8. (a) 0.452 V, la oxidación a la izquierda, la reducción a la derecha.
(b) 0.031 V, la oxidación a la izquierda, la reducción a la derecha.
(c) 0.414 V, la oxidación a la izquierda, la reducción a la derecha.
(d) −0.401 V, la reducción a la izquierda, la oxidación a la derecha.
(e) −0.208 V, la reducción a la izquierda, la oxidación a la derecha.
(f) 0.724 V, la oxidación a la izquierda, la reducción a la derecha.

19.9. (a) 0.631 V
(c) 0.331 V

19.11. (a) 2.2×10^{17} (c) 3×10^{22} (e) 9×10^{37} (g) 2.4×10^{10}

19.14. (a) fenosafranina
(c) índigo tetrasulfonato o azul de metileno
(e) erioglaucina A
(g) ninguno

19.15.

Vol, mL	*E*, V (a)	(c)	(e)
10.00	−0.292	0.32	0.316
25.00	−0.256	0.36	0.334
49.00	−0.156	0.46	0.384
49.90	−0.097	0.52	0.414
50.00	0.017	0.95	1.17
50.10	0.074	1.17	1.48
51.00	0.104	1.20	1.49
60.00	0.133	1.23	1.50

Capítulo 20

20.1. (a) $2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 10SO_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+$
(b) $NaBiO_3(s) + 2Ce^{3+} + 4H^+ \rightarrow BiO^+ + 2Ce^{4+} + 2H_2O + Na^+$
(c) $H_2O_2 + U^{4+} \rightarrow UO_2^{2+} + 2H^+$
(d) $V(OH)_4^+ + Ag(s) + Cl^- + 2H^+ \rightarrow VO^{2+} + AgCl(s) + 3H_2O$
(e) $2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$
(f) $ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + Cl^- + 3H_2O$

20.3. Sólo en presencia de Cl^-, Ag es un agente reductor suficientemente bueno para ser útil en prerreducciones. Con Cl^- presente, la semirreacción en un reactor Walden es

$$Ag(s) + Cl^- \rightarrow AgCl(s) + e^-$$

El exceso de HCl aumenta la tendencia a que ocurra esta reacción por el efecto de ion común.

20.5. $UO_2^{2+} + 2Ag(s) + 4H^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2AgCl(s) + H_2O$

20.7. Las disoluciones patrón de reductores tienen un uso más limitado debido a su sensibilidad a la oxidación del aire.

20.8. Las disoluciones patrón de $KMnO_4$ casi nunca se utilizan para valorar disoluciones que contengan HCl, porque el MnO_4^- tiene tendencia a oxidar el Cl^- a Cl_2, lo que da lugar a un consumo excesivo de MnO_4^-.

20.10. $2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2(s) + 4H^+$

20.13. $4MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{marrón}}{4MnO_2(s)} + 3O_2 + 4OH^-$

20.15. El yodo no es suficientemente soluble en agua para ser un reactivo útil. Es bastante soluble en disoluciones que contienen exceso de I^- porque forman el triyoduro.

20.17. $S_2O_3^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_3^- + S(s)$

20.19. $BrO_3^- + \underset{\text{exceso}}{6I^-} + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

20.21. $2I_2 + N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4I^-$

20.23. (a) 0.1142 M Ce^{4+}
(c) 0.02284 M MnO_4^-
(e) 0.02855 M IO_3^-

20.24. Disolver 3.677 g de $K_2Cr_2O_7$ en agua y diluir a 500 mL.

20.26. Disolver aproximadamente 16 g de $KMnO_4$ en agua y diluir a 2.0 L.

20.28. 0.01636 M $KMnO_4$

20.30. 0.0622 M $Na_2S_2O_3$

20.32. (a) 16.03% Sb
(b) 22.37% Sb_2S_3

20.34. 9.38% tiourea

20.35. (a) 32.08% Fe
(b) 45.86% Fe_2O_3

20.37. 0.03867 M H_2NOH

20.39. 50.78% $KClO_3$

20.41. 0.651% As_2O_3

20.43. 4.33% C_2H_5SH

20.45. 2.524% KI

20.46. 69.07% Fe y 21.07% Cr

20.48. 0.5622 g Tl

20.49. 10.4 ppm SO_2

20.51. 19.5 ppm H_2S

20.53. 0.0412 mg O_2/mL de muestra

Capítulo 21

21.1. (a) Un *electrodo indicador* es un electrodo empleado en potenciometría que responde a variaciones en la actividad de un ion o molécula analito.

(c) Un *electrodo de primera especie* es un electrodo metálico que responde a la actividad de su catión en disolución.

21.2. **(a)** Un *potencial de unión líquida* es el potencial que se desarrolla a través de la interfase entre dos disoluciones que tienen distinta composición electrolítica.

21.3. **(a)** Un *electrodo de primera especie* para Hg(II) tomaría la forma

$\| Hg^{2+}(x\,M) | Hg$

$$E_{Hg} = E^0_{Hg} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Hg^{2+}]}$$
$$= E^0_{Hg} + \frac{0.0592}{2}pHg$$

(b) Un *electrodo de segunda especie* para EDTA tomaría la forma

$\| HgY^{2-}(y M), Y^{4-}(x M) | Hg$

$$E_{Hg} = K - \frac{0.0592}{2}\log[Y^{4-}] = K + \frac{0.0592}{2}pY$$

$$\text{donde } K = E^0 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{a_{HgY^{2-}}}$$
$$= 0.21 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[HgY^{2-}]}$$

21.5. El potencial surge de las diferencias en las posiciones de los equilibrios de disociación en cada una de las dos superficies. Estos equilibrios están descritos por

$$H^+Gl^-_{membrana} \rightleftharpoons H^+_{sol} + Gl^-_{membrana}$$

La superficie expuesta a la disolución que tiene mayor concentración de H^+ se vuelve positiva con respecto de la otra superficie. Esta diferencia de carga, o potencial, sirve de parámetro analítico si se mantiene constante el pH de la disolución a uno de los lados de la membrana.

21.7. Las incertidumbres incluyen (1) el error ácido en disoluciones muy ácidas, (2) el error alcalino en disoluciones muy básicas, (3) el error que surge cuando la fuerza iónica de los estándares de calibrado difiere de la de la disolución de analito, (4) incertidumbres en el pH de los tampones estándar, (5) potenciales de unión no reproducibles con disoluciones de baja fuerza iónica, y (6) deshidratación de la superficie de trabajo.

21.9. El *error alcalino* surge cuando se emplea un electrodo de vidrio para medir el pH de disoluciones cuyos valores de pH varían de 10 a 12 o son mayores. En presencia de iones alcalinos el electrodo se hace sensible no sólo al ion hidrógeno, sino también a los iones metálicos alcalinos. Como resultado, los valores medidos son menores.

21.11. **(a)** El *potencial de asimetría* en una membrana surge de las diferencias en la composición o estructura de las superficies interna y externa. Estas diferencias pueden venir de la contaminación de una de las superficies, del uso o de abrasiones, y de tensiones durante su producción.

(c) El *potencial de unión* en un sistema de electrodo de vidrio/calomelanos se desarrolla en la interfase entre la disolución saturada de KCl en el puente salino y la disolución de la muestra. Es consecuencia de la separación de cargas creada por las diferencias en las velocidades a las que migran los iones a lo largo de la interfase.

21.12. La determinación potenciométrica directa del pH proporciona una medida de la concentración de equilibrio de los iones hidronio en una muestra. Una valoración potenciométrica proporciona información sobre la cantidad de protones reactivos, tanto ionizados como no ionizados, en la muestra.

21.15. **(a)** 0.354 V

(b) SCE $\| IO_3^-(x M), AgIO_3(sat.) | Ag$

(c) $pIO_3 = \dfrac{E_{celda} - 0.110}{0.0592}$

(d) $pIO_3 = 3.11$

21.17. **(b)** SCE $\| I^-(x M), AgI(sat.) | Ag$

(d) SCE $\| PO_4^{3-}(x M), Ag_3PO_4(sat.) | Ag$

21.19. **(a)** 5.86

(c) 4.09

21.20. 4.53

21.21. **(a)** 12.46, 3.48×10^{-13}

(b) 4.15, 7.14×10^{-5}

(c) Para el apartado (a), intervalo de pH, 12.43 a 12.49; a_{H^+} intervalo, 3.22 a 3.76×10^{-13}.
Para el apartado (b), intervalo de pH, 4.11 a 4.18; a_{H^+} intervalo, 6.61 a 7.72×10^{-13}.

21.22. $\mathcal{M}_{HA} = 250$ g/mol

21.24.

Vol Ce(IV), mL	E vs. SCE, V	Vol Ce(IV), mL	E vs. SCE, V
5.00	0.58	50.00	0.80
10.00	0.59	50.01	0.98
15.00	0.60	50.05	1.02
25.00	0.61	50.10	1.04
40.00	0.63	50.20	1.05
49.00	0.66	50.30	1.06
49.50	0.67	50.40	1.07
49.60	0.67	50.50	1.08
49.70	0.67	51.00	1.10
49.80	0.68	60.00	1.15
49.90	0.69	75.00	1.18
49.95	0.70	90.00	1.19
49.99	0.72		

21.26. 3.2×10^{-4} M

Capítulo 22

22.1. **(a)** *Polarización por concentración* es una condición en la cual la corriente en una celda electroquímica está limitada por la velocidad a la cual los reactivos son atraídos o retirados de la superficie de uno o ambos electrodos. *Polarización cinética* es una condición en la cual la corriente en una celda electroquímica está limitada por la velocidad a la que se transfieren los electrones entre las superficies de los electrodos y los reactivos en la disolución. Para cualquier tipo de polarización, la corriente ya no es proporcional al potencial de la celda.

(c) Tanto el *culombio* como el *faraday* son unidades de cantidad de carga o electricidad. El primero es la cantidad transportada por un amperio de corriente en un segundo; el último es igual a 96 485 culombios o un mol de electrones.

22.2. **(a)** La *densidad de corriente* es la corriente de un electrodo dividida entre el área de la superficie del electrodo.

Comúnmente, sus unidades son amperios por centímetro cuadrado.

(c) Una *valoración culombimétrica* es un método electroanalítico en el cual una corriente constante de magnitud conocida genera un reactivo que reacciona con el analito. Se mide el tiempo necesario para generar suficiente cantidad de reactivo para completar la reacción.

(e) *Eficiencia de corriente* es una medida de la concordancia entre el número de faradays de corriente y el número de moles de reactivo oxidado o reducido en el electrodo de trabajo.

22.3. La *difusión*, que surge por diferencias de concentración entre la solución inmediatamente adyacente a la superficie del electrodo y el resto de la solución; la *migración*, que resulta de la atracción o repulsión electrostática entre una especie y un electrodo, y la *convección*, que resulta por la agitación, la vibración o la diferencia de temperatura.

22.5. Tanto la polarización cinética como la polarización por concentración hacen que el potencial de una celda sea más negativo que el potencial termodinámico. La polarización por concentración se debe a la baja velocidad a la que son transportados los reactivos o los productos hacia o desde la superficie de los electrodos. La polarización cinética surge por la baja velocidad de las reacciones electroquímicas en la superficie de los electrodos.

22.8. Con frecuencia se observa polarización cinética cuando el producto de una reacción es un gas, particularmente cuando el electrodo es un metal blando como mercurio, zinc o cobre. Es probable que suceda a bajas temperaturas y a elevadas densidades de corriente.

22.10. La temperatura, la densidad de corriente, la complejación del analito y la codeposición de un gas influyen en las propiedades físicas de un depósito electrogravimétrico.

22.12. (a) Un *amperostato* es un instrumento que proporciona una corriente constante a una celda de electrólisis.

(b) Un *potenciostato* controla el potencial aplicado para mantener un potencial constante entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia.

22.13. En culombimetría de potencial controlado, el electrodo de trabajo se mantiene a un valor constante con respecto a un electrodo de referencia. En culombimetría a corriente constante, la celda funciona de forma que la corriente se mantenga a un valor constante.

22.14. La especie que se produce en el contra-electrodo puede ser una interferencia si reacciona con el producto en el electrodo de trabajo. Por lo general es necesario separar uno del otro.

22.16. (b) 6.2×10^{16} cationes

22.17. (a) -0.738 V

(c) -0.337 V

22.18. -0.913 V

22.20. (a) -0.676 V

(b) $IR = -0.36$ V

(c) -0.154 V

(d) -1.67 V

22.22. (a) -0.94 V

(b) $IR = -0.35$ V

(c) -2.09 V

(d) -2.37 V

22.24. (a) $[BiO^+] = 5 \times 10^{-28}$ M

(b) 0.103 V

22.26. (a) La separación es imposible.

(b) La separación es factible.

(c) La separación sería factible con una celda galvánica.

22.28. (a) 16.0 min

(b) 5.3 min

22.30. 196.0 g/eq

22.32. 68.3 ppm $CaCO_3$

22.34. 5.14% nitrobenceno

22.35. 23.0 ppm fenol

22.39. 30.9 μg anilina

22.40. 2.73×10^{-4} g quinina

Capítulo 23

23.1. (a) La *voltametría* es una técnica analítica que se basa en la medida de la corriente que se desarrolla en un pequeño electrodo a medida que se varía el potencial. La *polarografía* es un tipo particular de voltametría en la que se emplea un electrodo gotero de mercurio.

(c) Como se muestra en las Figuras 23.18 y 23.21, la *polarografía diferencial de impulsos* y la *polarografía de onda cuadrada* difieren en el tipo de secuencia de pulsos empleada.

(e) Una *corriente residual* en voltametría está compuesta de una corriente de carga no faradaica y una corriente debida a impurezas. Una *corriente límite* es una corriente faradaica constante que está limitada por la velocidad a la que un reactivo es transportado a la superficie del electrodo.

(g) El *flujo turbulento* es un tipo de flujo de líquido que no tiene un patrón regular. Un *flujo laminar* es un tipo de flujo de líquido en el que las capas de líquido resbalan unas sobre otras. Se caracteriza por un perfil parabólico de flujo.

23.3. Para minimizar la caída de *IR* que puede distorsionar el voltagrama.

23.5. Muchos procesos de electrodo orgánicos implican iones hidrógeno. Salvo que se empleen disoluciones tamponadas, pueden ocurrir en la superficie de electrodo cambios bruscos de pH a medida que tiene lugar la reacción.

23.7. Una representación de E_{apl} frente a $\log \frac{i}{i_l - i}$ debe generar un línea recta con pendiente $-0.0592/n$. Por tanto, n se puede obtener fácilmente a partir de la pendiente.

23.8. (a) -0.059 V

23.10. (a) 0.67%

(b) 0.13%

(c) 0.40%

23.11. (a) 0.369 mg/mL

(c) 0.144 mg/mL

23.13. A aproximadamente $+0.1$ V, comienza la reacción anódica $2Hg + Br^- \rightarrow Hg_2Br_2(s) + 2e^-$. La corriente límite tiene lugar a valores más positivos que aproximadamente $+0.17$ V. Esta onda es útil par determinar Br^-, ya que la corriente de difusión debe ser proporcional a $[Br^-]$.

23.15. Concentración de Pb = 1.42 mM; desviación estándar = 0.015 mM.

23.18. Porque el analito se puede separar de un volumen de disolución relativamente grande y concentrar en un pequeño volumen. Después de la concentración, se invierte el potencial y el analito depositado se puede oxidar o reducir rápidamente produciendo una alta corriente.

Capítulo 24

24.1. Debido a que absorbe la luz amarilla y transmite la luz azul.

24.3. Fallos en el uso de radiación monocromática, existencia de radiación dispersa, incertidumbres experimentales en las medidas a valores bajos de absorbancia, interacciones moleculares a altas absorbancias, reacciones de asociación o disociación dependientes de la concentración.

24.6. **(a)** 1.01×10^{18} Hz
(c) 4.809×10^{14} Hz
(e) 8.00×10^{13} Hz

24.7. **(a)** 253.0 cm
(c) 222 cm

24.9. 5.41×10^4 cm^{-1} a 3.33×10^3 cm^{-1}; 1.62×10^{15} Hz a 1.00×10^{14} Hz

24.10. $\nu = 1.28 \times 10^{18}$ Hz; $E = 8.46 \times 10^{-16}$ J

24.12. **(a)** 464 nm

24.13. **(a)** cm^{-1} ppm^{-1}
(c) cm^{-1} %$^{-1}$

24.14. **(a)** 92.3%
(c) 49.0%
(e) 32.1%

24.15. **(a)** 0.644 **(c)** 0.502
(e) 0.987

24.18. **(a)** $\%T = 67.3$, $c = 4.07 \times 10^{-5}$ M, $c_{ppm} = 8.13$ ppm, $a = 2.11 \times 10^{-2}$ cm^{-1} ppm^{-1}
(c) $\%T = 30.2$, $c = 6.54 \times 10^{-5}$ M, $c_{ppm} = 13.1$ ppm, $a = 3.97 \times 10^{-2}$ cm^{-1} ppm^{-1}
(e) $A = 0.638$, $\%T = 23.0$, $c_{ppm} = 342$ ppm, $a = 1.87 \times 10^{-3}$ cm^{-1} ppm^{-1}
(g) $\%T = 15.9$, $c = 1.68 \times 10^{-4}$ M, $\varepsilon = 3.17 \times 10^3$ L mol^{-1} cm^{-1}, $a = 1.58 \times 10^{-2}$ cm^{-1} ppm^{-1}
(i) $c = 2.62 \times 10^{-5}$ M, $A = 1.281$, $b = 5.00$ cm, $a = 4.89 \times 10^{-2}$ cm^{-1} ppm^{-1}

24.19. 2.33×10^3 L mol^{-1} cm^{-1}

24.21. **(a)** 0.262
(b) 0.525
(c) 54.6% y 29.9%
(d) 0.564

24.22. 0.186

24.24. **(a)** 0.474
(b) 33.6%
(c) 1.35×10^{-5}
(d) 2.00 cm

24.25. A' = 1.81; % error = −1.37%

24.27. **(a)** Pendiente = 0.206; intersección = 0.024; error estándar en y = 0.002366, incógnita = 2.50 ppm P, desviación estándar = 0.013 ppm P
(b) 0.135 g
(c) 3.88 mM

Capítulo 25

25.1. **(a)** Los *filtros* proporcionan una selección de onda de baja resolución apropiada para el trabajo cuantitativo. Los *monocromadores* producen alta resolución para análisis cualitativo y cuantitativo. Con los monocromadores, se puede variar la longitud de onda continuamente, lo que no es posible con los filtros.
(b) Los *fototubos* consisten en un única superficie fotosensible (cátodo) y un ánodo en un ambiente a vacío. Tiene baja corriente oscura y no tienen amplificación inherente. Los *fotomultiplicadores* tienen ganancias internas y, por tanto, altas sensibilidades. En algunos casos sufren de altas corrientes oscuras.

25.3. Los fotones de la región infrarroja del espectro no tienen suficiente energía para ocasionar la fotoemisión del cátodo de un tubo fotomultiplicador.

25.5. Las *lámparas de tungsteno-halógeno* tienen una pequeña cantidad de yodo en la cubierta de cuarzo que contiene el filamento de tungsteno. El yodo prolonga la vida de la lámpara y permite operar a temperatura más elevada. El yodo se combina con el tungsteno gaseoso que sublima del filamento y hace que el metal se vuelva a depositar, lo que aumenta la vida de la lámpara.

25.7. **(a)** 0.73 µm (730 nm)
(c) 1.45 µm (1450 nm).

25.9. **(a)** 1010 nm para 2870 K y 967 nm para 3000 K.
(b) 386 W/cm^2 para 2870 K y 461 W/cm^2 para 3000 K.

25.11. El 0% de transmitancia se mide cuando nada de luz llega al detector y compensa cualquier corriente oscura. El ajuste de 100% de transmitancia se hace con un blanco en el paso óptico y compensa cualquier absorción o pérdidas por reflexión en la célula y/u óptica del instrumento.

25.13. Los espectrómetros de transformada de Fourier tiene las ventajas sobre los intrumentos dispersivos de una mayor velocidad y sensibilidad, un mayor poder de enfoque de la luz, una selección de onda más precisa, un diseño mecánico más simple, y la eliminación de luz dispersa y emisión *IR*.

25.14. **(a)** $\%T = 23.4$, $A = 0.632$
(c) $T = 0.055$

25.15. **(b)** $A = 0.266$
(d) 0.294

25.17. Un *detector de fotones* produce una corriente o un voltaje como resultado de la emisión de electrones desde una superficie al ser golpeada por fotones. Un *detector de calor* consiste en una superficie oscura que absorbe radiación infrarroja para producir un incremento de temperatura. Un transductor térmico produce una señal eléctrica cuya magnitud está relacionada con la temperatura y, por tanto, con la radiación infrarroja.

25.19. Un *espectrómetro de absorción* requiere una fuente de radiación separada y un compartimiento de muestras que contiene la muestra y el blanco. En un *espectrómetro de emisión* la muestra se introduce directamente en un plasma caliente o en una llama donde se produce la excitación y la emisión.

25.21. **(a)** La *corriente oscura* es la pequeña corriente que se desarrolla en un transductor de radiación en ausencia de radiación.
(c) La *radiación dispersada* en un monocromador es la radiación indeseable que alcanza la rendija de salida como resultado de la reflexión o de la dispersión. Su longitud de onda habitualmente difiere de la radiación del elemento dispersante que alcanza la rendija.
(e) El *portador mayoritario* en un semiconductor es el portador de carga móvil de materiales tanto de tipo *n* como de tipo *p*. Para el tipo *n*, el portador mayoritario es el electrón, mientras que en el tipo *p* el portador mayoritario es un hueco cargado positivamente.

25.22. **(a)** $t = 1.69$ µm
(b) $\lambda_2 = 2.27$ µm, $\lambda_3 = 1.51$ µm

Capítulo 26

26.1. (a) Los *espectrofotómetros* emplean redes o prismas para producir bandas estrechas de radiación, mientras que los *fotómetros* emplean filtros para el mismo propósito. Las ventajas de los espectrofotómetros son la mayor versatilidad y su capacidad para obtener espectros completos. Las ventajas de los fotómetros son su sencillez, robustez, mayor salida de luz y su bajo coste.

(c) Los *espectrofotómetros de diodos integrados* detectan de forma simultánea el intervalo espectral entero y pueden producir un espectro en menos de un segundo. Los *espectrofotómetros convencionales* requieren varios minutos para barrer el espectro. De acuerdo con esto, los instrumentos de diodos integrados se pueden usar para controlar procesos que ocurren en escalas de tiempo rápidas. Su resolución es habitualmente menor que la de los espectrofotómetros convencionales.

26.3. Concentración electrolítica, pH, temperatura.

26.5. $c \geq 1.1 \times 10^{-5}$ M y $\leq 9.7 \times 10^{-5}$ M

26.7. $c \geq 1.4 \times 10^{-4}$ M y $\leq 2.8 \times 10^{-3}$ M

26.9. (a) $T = 0.398$; $A = 0.400$

(b) $T = 0.158$

26.10. (b) $A = 0.471$

(d) $T = 0.114$

26.13. La absorbancia debería decrecer de manera aproximadamente lineal con el volumen de valorante hasta el punto final. Después del punto final, la absorbancia se torna independiente del volumen de valorante.

26.16. 0.200 ppm Fe

26.18. 129 ppm Co y 132 ppm Ni

26.20. (a) $A = 0.492$

(c) $A = 0.190$

26.21. (a) $A = 0.301$

(b) $A = 0.413$

(c) $A = 0.491$

26.22. Para la solución A, pH = 5.60; para la solución C, pH = 4.80

26.25. (a) $c_P = 2.08 \times 10^{-4}$ M, $c_Q = 4.91 \times 10^{-5}$ M

(c) $c_P = 8.37 \times 10^{-5}$ M, $c_Q = 6.10 \times 10^{-5}$ M

(e) $c_P = 2.11 \times 10^{-4}$ M, $c_Q = 9.65 \times 10^{-5}$ M

26.26. (b) $A = 0.03949\, c_{Fe} - 0.001008$

(c) $s_m = 1.1 \times 10^{-4}$ y $s_b = 2.7 \times 10^{-3}$

26.27.

	$c_{Fe, ppm}$	S_{cr} rel % 1 Resultado	S_{cr} rel % 3 Resultados
(a)	3.65	2.8	2.1
(c)	1.75	6.1	4.6
(e)	38.3	0.27	0.20

26.28. (a) Complejo 1:1

(b) $\varepsilon = 1.35 \times 10^{4}$ L mol^{-1} cm^{-1}

26.30. (a) Complejo 1:1

26.32. (b) pendiente = 0.057406, intersección = 0.57036

(d) $c_x = 4.22 \times 10^{-5}$ M

Capítulo 27

27.1. (a) Se observa *fluorescencia de resonancia* cuando los átomos excitados emiten radiación de la misma longitud de onda que la empleada en su excitación.

(c) *Conversión interna* es la relajación no radiactiva de una molécula, desde el nivel vibracional más bajo de un estado electrónico excitado, hasta el nivel vibracional más alto de un estado electrónico inferior.

27.3. (a) Fluoresceína a causa de su mayor rigidez estructural debida a los grupos —O—.

27.5. Los compuestos orgánicos que contienen anillos aromáticos exhiben a menudo fluorescencia. Las moléculas rígidas o los sistemas de anillos múltiples tienden a tener grandes rendimientos cuánticos de fluorescencia, mientras que las moléculas flexibles suelen tener menores rendimientos cuánticos.

27.8. Muchos instrumentos de fluorescencia son de doble haz para compensar las fluctuaciones de la señal analítica a consecuencia de las variaciones en la intensidad de la fuente.

27.10. (b) $y = 22.3\,x + 0.0004$ o $I_{rel} = 22.3c_{NADH} + 0.0004$

(d) 0.540 μM NADH

(e) 1.5%

27.12. 533 mg Q

Capítulo 28

28.1. En la *espectroscopia de emisión atómica*, la fuente de radiación es la propia muestra. La energía para la excitación de los átomos del analito se proporciona con un plasma, una llama, un horno o un arco eléctrico. La señal es la intensidad de la fuente a la longitud de onda de interés. En *espectroscopia de absorción atómica*, la fuente de radiación es habitualmente una fuente de línea como una lámpara de cátodo hueco, y la señal es la absorbancia. Esta última se calcula a partir del poder de radiación de la fuente y del poder resultante después de que la radiación atraviese la muestra atomizada.

28.2. (a) la *atomización* es el proceso por el cual la muestra, habitualmente en disolución, se volatiliza y descompone para dar un vapor atómico.

(c) El *ensanchamiento Doppler* es un aumento en el ancho de las líneas atómicas causado por el efecto Doppler, en el cual los átomos que se mueven hacia el detector absorben o emiten a longitudes de onda ligeramente más cortas que las de los átomos que se mueven con los ángulos correctos hacia el detector. Se observa el mismo efecto en los átomos que se alejan del detector.

(e) Un *plasma* es un gas conductor que contiene una gran concentración de iones y/o electrones.

(g) El *desalojo* (*«sputtering»*) es un proceso en el cual los átomos de un elemento se desplazan de la superficie de un cátodo mediante el bombardeo con una corriente inerte de iones de gas, acelerados hacia el cátodo mediante un potencial eléctrico elevado.

(i) Una *interferencia espectral* en espectroscopia atómica tiene lugar cuando una línea espectral de un elemento de la matriz de la muestra solapa con la del analito.

(k) Un *amortiguador de radiación* es una sustancia que se añade en gran exceso tanto a los estándares como a las muestras en espectroscopia atómica para evitar que la presencia de dicha sustancia en la muestra tenga un efecto apreciable en los resultados.

(m) Un *filtro de masas de cuadrupolo* consiste en cuatro rodillos cilíndricos que permiten el paso únicamente

de iones con una cierta relación masa/carga (m/z). Mediante el ajuste apropiado de los voltajes aplicados a los rodillos, se puede crear una vía de paso estable para iones con una cierta relación m/z a través del analizador hacia el detector.

28.3. En la espectroscopia de emisión atómica la señal analítica es producida por un número relativamente pequeño de átomos o iones *excitados*, mientras que en la absorción atómica la señal es el resultado de la absorción por *especies no excitadas*. Un pequeño cambio en las condiciones de la llama tiene gran influencia en el *número de especies excitadas*, mientras que dichos cambios tienen un efecto mucho menor en el número de *especies no excitadas*.

28.5. La resolución y selectividad en ICP emisión vienen determinadas primariamente por el monocromador. Como resultado de ello, si se emplea un monocromador de alta resolución, se puede aislar la línea del analito de las líneas de los contaminantes y de la emisión del fondo, reduciéndose por tanto las interferencias espectrales. En espectrometría de absorción atómica, la resolución está determinada primariamente por la estrecha emisión de la lámpara de cátodo hueco. El monocromador sólo debe aislar la línea de emisión del elemento analito de las líneas de las impurezas, del gas y de la emisión de fondo del atomizador. A tal efecto se requiere mucha menos resolución.

28.7. (a) Los iones sulfato forman complejo con Fe(III) que son fácilmente volatilizados y convertidos en átomos libres. Por tanto, la concentración de átomos de hierro es menor en presencia de sulfato.

(b) Se podría añadir un agente liberador que forme complejos más estables con el sulfato que el hierro. Se podría introducir un agente protector, como el EDTA, que forma un complejo estable pero volátil con el Fe(III). Se podría usar una temperatura de llama mayor.

28.9. Las temperaturas son mayores, lo que favorece la formación de átomos e iones. Los tiempos de residencia de las muestras son largos, de forma que la desolvatación y la vaporización son básicamente completas. Los átomos e iones se forman en un ambiente prácticamente inerte químicamente. La alta y relativamente constante concentración de electrones da lugar a menores interferencias de ionización.

28.11. La mayor resolución del espectrómetro de doble enfoque permite una mejor separación de los iones de interés de los iones del fondo que la que se consigue con el espectrómetro de cuadrupolo de resolución relativamente baja. La mayor relación señal-ruido de fondo del instrumento de doble enfoque da lugar a menores límites de detección que los del instrumento de cuadrupolo.

28.13. Las desviaciones de la linealidad a bajas concentraciones a menudo son resultado de una significativa ionización del analito. Cuando se añade una alta concentración de una sal de un metal fácilmente ionizable, se suprime la ionización del analito debido a los electrones producidos por la ionización del metal.

28.15. 0.504 ppm de Pb.

28.17. (b) $A = kc_s\dfrac{V_s}{V_t} + kc_x\dfrac{V_x}{V_t}$, donde c_s y c_x son las concentraciones de Cu en el estándar y en la incógnita respectivamente, y V_s y V_x son los volúmenes del estándar y de la incógnita. El volumen total $V_t = V_s + V_x$.

(c) m = pendiente = kc_s/V_t, b = intersección = kc_xV_x/V_t

(e) $m = 8.81 \times 10^{-3}$; $b = 0.202$

(g) 28.0 ppm Cu

Capítulo 29

29.1. (a) El *orden de una reacción* es la suma numérica de los exponentes de los términos de concentración en la ley de velocidad para la reacción.

(c) Las *enzimas* son moléculas orgánicas de alto peso molecular que catalizan reacciones de importancia biológica.

(e) La *constante de Michaelis* es una constante como la de equilibrio para la disociación del complejo enzima-sustrato. Está definida mediante la ecuación $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$, donde k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad de la reacciones directa e inversa en la formación del complejo enzima-sustrato. El término k_2 es la constante de velocidad de la disociación del complejo para dar los productos.

(g) Los *métodos integrales* emplean formas integradas de la ecuación de velocidad para calcular concentraciones a partir de datos cinéticos.

29.3. En los métodos cinéticos se emplean las condiciones de *pseudo-primer orden* porque en esas condiciones la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del analito.

29.5. $t_{1/2} = \ln 2/k = 0.693/k$

29.6. (a) $\tau = 2.85$ s

(c) 2.112×10^3 s

(e) 7.19×10^8 s

29.7. (a) $58.3\ s^{-1}$

(c) $0.583\ s^{-1}$

(e) $2.18 \times 10^4\ s^{-1}$

29.10. (a) 0.2% (c) 0.02% (e) 1.0% (g) 0.05% (i) 6.7% (k) 0.64%

29.12. (a) La representación de 1/velocidad frente a 1/[S] para [S] conocida genera una curva de calibrado lineal. Medir la velocidad para [S] desconocida, calcular 1/velocidad y $1/[S]_{desconocida}$ a partir de la curva, y calcular $[S]_{desconocida}$.

(b) La intersección de la curva de calibrado es $1/v_{máx}$ y la pendiente es $K_m/v_{máx}$. Usar la intersección para calcular K_m = pendiente/intersección, y $v_{máx}$ = 1/intersección.

29.13. 6.2 ppm

29.15. 5.5×10^{-2}

29.17. (a) 2% de compleción aproximadamente

(b) 12% aproximadamente

Capítulo 30

30.1. Un *agente enmascarante* es un reactivo complejante que reacciona selectivamente con uno o más componentes de una disolución para evitar su interferencia durante el análisis.

30.3. Precipitación, extracción, destilación, intercambio iónico.

30.5. (a) La *elución* es un proceso en el cual se lavan las especies a través de una columna cromatográfica mediante adiciones de nueva fase móvil.

(c) La *fase estacionaria* en una columna cromatográfica es un sólido o un líquido que está fijo en un lugar. Una fase móvil pasa sobre o a través de la fase estacionaria.

(e) El *tiempo de retención* para un analito es el intervalo de tiempo transcurrido entre su inyección en una columna y la aparición de un pico en el otro extremo de la columna.

(g) *El factor de selectividad* α de una columna hacia dos especies, viene dado por la ecuación $\alpha = K_B/K_A$, en donde K_B es la constante de distribución de la especie B, retenida con más fuerza, y K_A es la constante correspondiente al soluto retenido con menos fuerza.

30.7. En cromatografía de gas-líquido la fase móvil es un gas, mientras que en cromatografía de líquido-líquido, es un líquido.

30.9. Determinar el tiempo de retención t_R para un soluto y la anchura del pico del soluto en la base, W. El número de platos N es entonces $N = 16(t_R/W)^2$.

30.11. (a) 1.73×10^{-3} M (b) 6.40×10^{-3} M
(c) 2.06×10^{-3} M (d) 6.89×10^{-4} M

30.13 (a) 75 mL (b) 40 mL (c) 22 mL

30.15. (a) $K = 18.0$ (b) $K = 7.56$

30.16. (a) $K = 91.9$

30.17. (a) $K = 1.53$
(b) $[HA]_{ac} = 0.0147$ M; $[A^-]_{ac} = 0.0378$ M
(c) $K_a = 9.7 \times 10^{-3}$

30.19. (a) 12.4 meq catión/L muestra
(b) 6.19×10^2 mg $CaCO_3$/L

30.21. Disolver 17.53 g de NaCl en aproximadamente 100 mL de agua y hacer pasar la disolución por una columna empaquetada con una resina intercambiadora de cationes, en su forma ácida. Lavar la columna con varios cientos de mililitros de agua, recoger el líquido de la disolución original y de los lavados en un matraz aforado de 2 L. Diluir hasta la marca y mezclar bien.

30.23. 2037 cm/s

30.25. (a) A 2775; B 2474; C 2363; D 2523
(b) $N = 2.5 \times 10^3$ y $s = 0.2 \times 10^3$
(c) $H = 0.0097$

30.27. (a) $R_s = 0.72$ (b) $\alpha_{C,B} = 1.1$
(c) $L = 108$ cm (d) $(t_R)_2 = 62$ min

30.29. (a) $N = 2.7 \times 10^3$ platos (b) $s = 140$ platos
(c) $H = 0.015$ cm/plato

30.31. (a) $N_2 = 4.7 \times 10^3$ platos (b) $L = 69$ cm
(c) $(t_R)_2 = 19$ min

30.33. (a) $k_M = 2.36$; $k_N = 2.43$ (b) $\alpha = 1.03$
(c) $N = 8.3 \times 10^4$ (d) $L = 157$ cm
(e) $(t_R)_N = 83$ min

Capítulo 31

31.1. En la *cromatografía de gas-líquido*, la fase estacionaria es un líquido que está inmovilizado en un sólido. La retención de los constituyentes de la muestra implica equilibrios entre una fase líquida y una fase gaseosa. En la *cromatografía gas-sólido*, la fase estacionaria es una fase sólida que retiene los analitos por adsorción física. En este caso, la separación implica equilibrios de adsorción.

31.3. La cromatografía de gas-sólido tiene una aplicación limitada porque los compuestos activos o polares se retienen de forma más o menos permanente en los empaquetamientos. Además, se observan colas en los picos como consecuencia del carácter no lineal de los procesos de adsorción.

31.5. Un *cromatograma* es un gráfico de la respuesta del detector de una columna cromatográfica frente al tiempo de elución o el volumen de eluyente.

31.7. En las *columnas tubulares abiertas* la fase estacionaria se mantiene en la superficie interna de un capilar, mientras que en las *columnas empaquetadas*, la fase estacionaria está sostenida sobre partículas que están contenidas en un tubo de vidrio o de metal. Las columnas tubulares abiertas contienen un número enorme de platos que permiten la separación rápida de especies muy relacionadas. Tienen pequeña capacidad para muestras.

31.9. El empaquetamiento típico de una columna está compuesto de partículas de tierras de diatomeas con diámetros de 250 a 170 μm o de 170 a 149 μm.

31.11. (a) Conductividad térmica. Ventajas: aplicabilidad general, intervalo lineal grande, sencillez, no destructivo. Desventajas: baja sensibilidad.
(b) Ionización de llama. Ventajas: alta sensibilidad, rango lineal grande, bajo ruido, robustez, fácil de usar, respuesta muy dependiente del flujo. Desventajas: destructivo.
(c) Captura electrónica. Ventajas: alta sensibilidad, selectividad hacia compuestos halogenados y algunos otros, no destructivo. Desventajas: intervalo lineal pequeño.
(d) Termoiónico. Ventajas: Alta sensibilidad para los compuestos que contienen nitrógeno y fósforo, buen intervalo lineal. Desventajas: destructivo, no aplicable con muchos analitos.
(e) Fotoionización. Ventajas: versatilidad, no destructivo, intervalo lineal grande. Desventajas: disponibilidad limitada, caro.

31.13. Las columnas megabore son columnas tubulares abiertas que tienen un diámetro interno mayor (530 μm) que las columnas tubulares abiertas típicas (150 a 320 μm).

31.15. La fase estacionaria líquida debe tener baja volatilidad, buena estabilidad térmica, inercia química y características de disolvente que proporcionen factores de retención y selectividad apropiados para la separación.

31.17. El grosor de la película influye en la velocidad a la que son transportados los analitos a través de la columna, la cual aumenta a medida que disminuye el grosor. Con películas delgadas se consiguen menores ensanchamientos de banda.

31.19. (a) El ensanchamiento de banda surge de flujos muy altos o muy bajos, de empaquetamientos de grandes partículas, de capas gruesas de fase estacionaria, bajas temperaturas y bajas velocidades de inyección.
(b) La separación de bandas se incrementa si se mantienen en las condiciones para que k caiga en el intervalo de 1 a 10, empleando partículas pequeñas en el empaquetamiento, limitando la cantidad de fase estacionaria de forma que los recubrimientos sean finos, e inyectando la muestra rápidamente.

31.21. A = 21.1%, B = 13.1%, C = 36.4%, D = 18.8%, y E = 10.7%.

Capítulo 32

32.1. (a) Sustancias con cierta volatilidad y estables térmicamente.
(c) Sustancia iónicas.
(e) Compuestos de elevado peso molecular que sean solubles en disolventes no polares.

32.2. (a) En *elución isocrática*, la composición del disolvente se mantiene constante durante la elución.
(c) En una *inyección con parada de flujo*, se detiene el flujo de disolvente, se elimina un tapón en cabeza de columna, y se inyecta la muestra directamente

en cabeza de columna. Se reemplaza entonces el tapón y se restablece el bombeo.

(e) En un *empaquetamiento de fase normal*, la fase estacionaria es bastante polar y la fase móvil es relativamente no polar.

(g) En *cromatografía iónica*, la fase estacionaria es una resina de intercambio iónico, y la detección se lleva a cabo normalmente con un detector de conductividad.

(i) La *filtración en gel* es un tipo de cromatografía de exclusión molecular en la que los empaquetamientos son hidrofílicos, y los eluyentes son acuosos. Se emplea para separar compuestos polares de elevado peso molecular.

32.3. (a) Dietil éter, benceno, *n*-hexano

32.4. (a) Acetato de etilo, dimetilamina, ácido acético

32.5. En la *cromatografía de adsorción*, las separaciones se basan en el equilibrio de adsorción entre los componentes de la muestra y una superficie sólida. En la *cromatografía de reparto*, las separaciones se basan en el equilibrio de distribución entre dos líquidos inmiscibles.

32.7. La *filtración en gel* es un tipo de cromatografía de exclusión molecular en la que los empaquetamientos son hidrofílicos y los eluyentes son acuosos. Se utiliza para la separación de compuestos polares de alto peso molecular. La *cromatografía de permeación en gel* es un tipo de cromatografía de exclusión molecular en la que los empaquetamientos son hidrofóbicos y los eluyentes son no acuosos. Se utiliza para la separación de especies no polares de alto peso molecular.

32.9. La *bomba neumática* es sencilla, de bajo coste y libre de pulsos. Consiste en un contenedor plegable para el disolvente, localizado en un recipiente que puede presurizarse con un gas comprimido. Esta bomba tiene limitada capacidad y presión de salida, y no se puede adaptar a un gradiente de elución. La velocidad de la bomba depende de la viscosidad del disolvente.

Las *bombas de jeringa con tornillo* consisten en una jeringa larga en la que se mueve el pistón hacia dentro o hacia fuera mediante un tornillo movido con un motor. También está libre de pulsos y se puede variar fácilmente la velocidad de salida. Como desventaja está su falta de capacidad y no es conveniente utilizarla cuando se tienen que cambiar los disolventes.

La bomba más versátil y de mayor uso es la *bomba oscilante*, que por lo general consta de una pequeña cámara cilíndrica que se llena y se vacía por el movimiento de un pistón hacia el frente y hacia atrás. Las ventajas de la bomba oscilante incluyen un pequeño volumen interno, altas presiones de salida, adaptabilidad para gradientes de elución y velocidades de flujo que son constantes e independientes de la viscosidad y la presión. Se debe evitar la salida de pulsos.

32.11. En espectrometría de masa se requieren muestras en fase gaseosa. La salida de la columna de líquidos es un soluto disuelto en un disolvente, mientras que la salida de una columna de gases es un gas y, por tanto, directamente compatible. Como primera etapa en LC/MS, el disolvente debe vaporizarse. Sin embargo, una vez vaporizado, el disolvente de LC produce un volumen de gas que es de 10 a 1000 veces mayor que el del gas portador en GC. Por tanto, ha de eliminarse gran parte del disolvente.

32.13. El detector de HPLC ideal debería tener las mismas características que las enumeradas para el detector ideal en GC. Además, el detector de HPLC debe tener un volumen muerto bajo y ser compatible con los flujos de líquido y las presiones de trabajo en HPLC.

32.15.

R_s	N
0.50	5476
0.75	12321
0.90	17742
1.0	21904
1.1	26504
1.25	34225
1.50	49284
1.75	67081
2.0	87616
2.5	136900

Capítulo 33

33.1. (a) Especies no volátiles o térmicamente inestables que no contiene grupos cromóforos.

(c) Aniones y cationes inorgánicos, amioácidos, catecolaminas, drogas, vitaminas, carbohidratos, péptidos, proteínas, ácidos nucleicos, nucleótidos y polinucleótidos.

(e) Proteínas, polímeros sintéticos y partículas coloidales.

33.2. (a) Un *fluido supercrítico* es una sustancia que es mantenida por debajo de su temperatura crítica de forma que no puede condensarse mediante aumentos en la presión.

(c) En la *cromatografía de capa fina bidimensional*, el desarrollo se lleva a cabo con dos disolventes que se aplican sucesivamente formando entre ellos un ángulo recto.

(e) La *concentración micelar crítica* es el nivel por encima del cual las moléculas de un surfactante comienzan a formar agregados de 40 a 100 iones con las colas hidrocarbonadas hacia el interior del agregado y los extremos cargados expuestos al agua en el exterior.

33.3. Las propiedades de un fluido supercrítico que son de importancia en cromatografía son su densidad, su viscosidad y las velocidades a las que los solutos se difunden en él. La magnitud de cada una de estas propiedades es intermedia entre un gas típico y un líquido típico.

33.5. El aumento de presión aumenta la densidad de un fluido supercrítico, lo que a su vez hace que cambie la k para los analitos. Por lo general, el aumento en la presión reduce el tiempo de elución de los solutos.

33.7. Su capacidad para disolver moléculas grandes no volátiles, como *n*-alcanos y compuestos aromáticos policíclicos.

33.9. (a) Un aumento de flujo provoca una disminución en el tiempo de retención.

(b) Un aumento en la presión provoca una disminución en el tiempo de retención.

(c) Un aumento en la temperatura provoca una disminución en la densidad del fluido supercrítico y, por tanto, un aumento del tiempo de retención.

33.11. El flujo electroosmótico se puede eliminar reduciendo la carga en el interior del capilar mediante un tratamiento químico de la superficie.

33.13. Bajo la influencia de un campo eléctrico, los iones son atraídos o repelidos por el potencial negativo de uno de los electrodos. La velocidad del movimiento depende de la carga neta, del tamaño y de la forma de los analitos.

Estas propiedades varían de unas especies a otras. Por tanto, la velocidad a la que migran las especies bajo la influencia de un campo eléctrico varía, al igual que el tiempo que tardan en recorrer el capilar, lo que posibilita las separaciones.

33.15. 3.9 min.

33.17. Masa y tamaño de partícula.

Capítulo 35

35.1. Muestreo inválido, pérdidas de muestra durante la pesada o disolución, contaminación por impurezas en los reactivos y cambios en la composición debidos a diferencias de humedad.

35.2. **(a)** El *agua absorbida* es aquella que se mantiene fija como fase líquida condensada en los capilares de un coloide. El *agua adsorbida* es aquella que se retiene por adsorción en la superficie de un sólido finamente dividido. El *agua ocluida* es aquella que se mantiene fija en las cavidades distribuida irregularmente a lo largo de un sólido cristalino.

(c) El *agua esencial* es agua unida químicamente que existe como parte integrada de la estructura molecular o cristalina de un compuesto en su estado sólido. El *agua no esencial* es la que se retiene en un sólido como consecuencia de fuerzas físicas.

35.4. Pérdidas de compuestos volátiles a consecuencia del calentamiento, reacción con la atmósfera, cambios en el contenido en agua, pérdidas como cenizas, y contaminación mecánica o por abrasión de las superficies de la molienda.

Capítulo 36

36.1. La *calcinación vía seca* se hace quemando la muestra al aire o, a veces, con oxígeno. La *calcinación vía húmeda* se realiza calentando la muestra en un medio acuoso que contenga agentes muy oxidantes como H_2SO_4, $HClO_4$, HNO_3, H_2O_2, o algunas combinaciones de ellos.

36.3. B_2O_3 o $CaCO_3/NH_4Cl$.

36.5. Cuando el $HClO_4$ concentrado entra en contacto con materiales orgánicos u otras sustancias oxidables, las explosiones son muy probables.

36.6. **(a)** Las muestras para la determinación de halógenos se pueden descomponer en un matraz de combustión Schöniger, quemadas en un horno tubo en una corriente de oxígeno, o fundidas en una bomba de peróxido.

(b) Las muestras para la determinación de nitrógeno se descomponen en H_2SO_4 concentrado en un matraz Kjeldahl u oxidadas con CuO en un horno tubo por el método de Dumas.

CONVERSACIONES CON QUÍMICOS ANALÍTICOS DESTACADOS

Conversación con *Richard N. Zare*



Richard Zare decidió qué carrera estudiar cuando su profesor de química sin proponérselo lo inició en la espectroscopia.[1] Cuando descubrió el poder de esta técnica y las posibilidades de mejorarla, encontró el trabajo de su vida. Zare introdujo técnicas de láser en análisis químicos, los cuales ha utilizado para estudiar problemas químicos importantes. En esa área también ha vigilado el desarrollo de nuevas técnicas de separación. Ha obtenido varios nombramientos académicos, incluyendo los de los últimos 20 años en la Universidad de Stanford. Ha sido merecedor de muchos títulos honoríficos y premios, los más notables son: la Medalla Nacional de Ciencias, en 1983, por su trabajo de introducción del láser en fluorescencia y el Premio en Química Welsh, en 1999, por su trayectoria.

P: ¿Su familia lo apoyó para convertirse en químico?

R: Mi padre estudiaba para químico pero tuvo que abandonar la escuela antes de graduarse, cuando mi madre y él se casaron, en la época de la Depresión estadounidense. Tuvimos muchos libros de Química en casa, pero me dijeron que sólo me traerían infelicidad y que no debería leerlos. Esto sólo alentó mi interés en mirarlos, solía leerlos con una lamparilla de mano bajo las sábanas de mi cama. Mis padres no me permitían tener un juego de química, por lo cual tuve que hacerme amigo del farmacéutico local, quien me surtía de químicos que hoy serían inimaginables. Con ellos, fabriqué varios materiales pirotécnicos, y una vez incendié el sótano.

P: ¿Cómo se introdujo en la espectroscopia?

R: En Harvard tomé un curso de análisis cuantitativo para el cual tuvimos que hacer un análisis gravimétrico de calcio en piedra caliza. El instructor nos dijo que estábamos perdiendo el tiempo y que cualquier persona sensata utilizaría la espectroscopia atómica. Yo pregunté qué era eso y me dijo que leyera un pequeño libro escrito por Gerhard Herzberg, quien más tarde ganó el Premio Nobel por la espectroscopia. Fue mi lectura de ese verano en casa, y fabriqué mi propio arco de carbón, para obtener el espectro atómico de varios compuestos.

P: Usted ha trabajado mucho con láser. ¿Cómo sucedió esto en su carrera?

R: Cuando era un estudiante graduado, se estaban desarrollando los láseres y los físicos se referían a ellos como "una solución en busca de un problema". Yo tenía una idea clara de que ello podía servir de algo. Primero los utilicé para tomar el primer espectro en fluorescencia de las moléculas. Después me convertí en el pionero en el uso de la fluorescencia inducida por láser y de la ionización multifotón a partir de resonancia intensificada, como esquemas de detección que identifican el estado interno de distribución de productos de reacción. Fui de los primeros en usar láser para preparar reactivos en estados internos específicos para que su reactividad pudiera ser estudiada como una función de la cantidad de movimiento interno. También desarrollé el uso de excitación y detección polarizadas, las cuales proveen la información de la geometría en la región de estado de transición.

Un giro importante en mi carrera aconteció cuando di una plática en una Junta de la Sociedad Americana de Química. Había desarrollado una técnica para detectar productos de reacción a partir de moléculas formadas por enlaces moleculares cruzados. El Dr. Larry Seitz, del Departamento de Agricultura, entró a esta sesión por error, me preguntó que si yo podría detectar aflatoxina, un metabolito venenoso que se encuentra en algunos granos húmedos. Le dije que sí podría, si se pudiera poner en fase gaseosa y ésta fuera fluorescente. Yo no entendía que la aflatoxina se descomponía al calentarse. Intercambiamos correspondencia, ya que me quedé intrigado con la pregunta que me hizo. "¿Cómo podría detectar aflatoxina cuando no es posible vaporizarla?". Esto me llevó a pensar en la realización de separaciones cromatográficas utilizando la fluorescencia inducida por láser como detector. Éste fue solamente un pequeño paso en mi interés sobre todas las técnicas de separación y todos los tipos de detectores que podrían ser acoplados a ellos. Así pues, un híbrido fisicoquímico y químico analítico estaba naciendo.

Me considero un inventor frustrado. Siempre me pregunto y reflexiono: "¿No hay alguna mejor manera de hacer las cosas?" y lo intento. Estoy muy interesado en los avances en instrumentación, en cómo cambia su habilidad para analizar químicos y cómo va en aumento la necesidad de trabajar con cantidades de material cada vez más pequeñas.

[1] Espectroscopia es la ciencia que se encarga de la interacción de la materia con la radiación electromagnética, como se describió en los capítulos 24-28.

P: Usted cree en el valor de la espectroscopia. ¿Qué es lo que hace a la espectroscopia tan valiosa?

R: Veo la espectroscopia como el uso de la absorción, emisión y dispersión de la radiación electromagnética en la materia para estudiar cualitativa o cuantitativamente su naturaleza y los procesos que conlleva. La materia puede ser átomos, moléculas, iones atómicos o moleculares, o bien sólidos. La interacción de la radiación con la materia puede causar redireccionamiento de la radiación o transición entre niveles de energía de los átomos o de las moléculas, o de ambos. Algunos efectos más delicados se llevan a cabo no sólo a través del color o longitud de onda de la radiación, sino también con el cambio de su intensidad y en la polarización de la luz. Es a través de la espectroscopia que podemos ver mucho más del mundo, incluso lo que no podemos tocar, como el análisis de la luz de las estrellas y lo que ésta nos dice de ellas.

P: A usted le ha intrigado especialmente el uso del *cavity ring-down* (CRD) en la espectroscopia, ¿podría describir esta técnica?

R: Por mucho tiempo la gente ha visto la absorción como colocar una muestra entre la fuente de luz y el detector, notando que la intensidad del haz de luz disminuye como una función de la longitud de onda. Casi todo tiene una absorción característica, pero la absorción no es muy sensible debido a que la fuente de luz fluctúa con el tiempo. Ante este problema lo que queda es colocar una muestra entre dos espejos y enviar un pulso de luz dentro de esta cavidad óptica. La luz rebotará de un lado a otro entre los dos espejos y atravesará cada vez la muestra. Lo que un detector observa es un tren de pulsos de luz que salen al final de los espejos, con cada pulso se obtiene menor intensidad que en el anterior. La cavidad óptica es un mecanismo de almacenaje de energía y a la velocidad con que ésta se pierde se le denomina tasa de *ring-down*, la cual depende de la calidad de los espejos y de la absorción de la muestra pero no de la intensidad del pulso de luz. Si se envían a la cavidad pulsos de luz pequeños o grandes, o incluso series irreproducibles, todos ellos pierden energía a la misma velocidad. Así, al medir la tasa de dispersión de energía (*RD rate*), podremos hacer mediciones más precisas de absorción. Utilizo esta técnica para el estudio de iones en plasma así como también con analitos en líquidos.

P: ¿Qué tipo de trabajo ha hecho enfocado a los niveles molecular y celular?

R: Estoy interesado en analizar los constituyentes químicos de las células, cómo se comunican las células entre ellas, cómo responden cuando son estimuladas químicamente y cómo comparten el trabajo individual con el del grupo celular. Ahora mismo, estoy esforzándome por conseguir un aparato miniatura de separación para análisis químicos usando un formato capilar o los canales de un microchip. Como vamos avanzando en estos pequeños aparatos, un logro sería conseguir la habilidad para detectar lo que uno tenga como muestra.

Estamos trabajando con receptores y en como éstos cambian su configuración cuando un ligando afín o antagónico se enlaza a ellos. Recientemente demostramos que el reconocimiento molecular, aun el del receptor, dispara una cascada bioquímica que amplifica la presencia del analito. La amplificación también puede ser alargada abriendo un canal iónico en la membrana celular para permitir el flujo de un gran número de iones a través de la membrana, los cuales pueden ser detectados como la técnica de *patch-clamp*. La sensibilidad es tan grande que la unión de una simple ligadura al receptor nos da una señal detectable.

P: Háblenos acerca del uso del láser en espectrometría. ¿Qué tipo de estudios interesantes ha realizado?

R: Nosotros también desarrollamos espectrometría de masas con adsorción láser y ionización láser para el análisis de adsorbatos en superficies tales como las partículas de polvo interplanetario y de muestras de meteoritos. Usamos un láser para calentar rápidamente las muestras y evaporar moléculas de la superficie. Un segundo láser intercepta la nube y acomodo de las moléculas y ioniza aquellas que absorben ese color de luz. Después pesamos los iones utilizando el espectrómetro de masas. Hemos analizado partículas de grafito extraídas de meteoritos y hemos encontrado moléculas de aromáticos policíclicos (PAH). Estas moléculas contienen radioisótopos C^{12} y C^{13} que son equiparables a los granos de grafito, que podría ser el remanente de "polvo de estrellas" de donde nuestro sistema solar se condensara hace 4.5 billones de años. Éstas son las primeras moléculas interestelares que se observan directamente en el laboratorio.

Es reciente el uso del espectrómetro de masas con ionización láser para estudiar la naturaleza contaminante de los aromáticos policíclicos (PHA) así como la de los Bifenilos policlorados (PCB) en sedimentos contaminados que fueron dragados. Hemos encontrado que como si fueran enlaces de carbono, la mayoría de los contaminantes van adheridos a las partículas de carbón. Esto plantea importantes preguntas acerca de las técnicas de remediación apropiadas para los sitios contaminados. Por ahora se guarda el sedimento, pero sería mejor agregarle carbón y mantenerlo secuestrado. Hasta que no se sepa qué hay ahí, no es posible establecer una política racional.

P: A pesar de toda esta investigación, usted ha encontrado tiempo para enseñar a los estudiantes. ¿Podría de una manera sencilla expresar su filosofía y metas en la enseñanza?

R: He impartido el curso de química elemental tantas veces que se califica de manera absoluta. La ventaja es que los estudiantes no están compitiendo, así que pueden trabajar juntos y aprender los unos de los otros, el laboratorio se integra en la clase. Sintetizamos compuestos, los purificamos y observamos algunas de las propiedades de la materia, su estructura y dinámica. Quiero que los estudiantes lleguen a resolver problemas en forma activa y que logren entender que los problemas no vienen con los nombres de las materias que estudian. En las universidades se enseña tanto conocimiento "desintegrado" en cursos enseñados en diferentes departamentos, a pesar de que la solución de un problema real requiere la "reintegración" del conocimiento muchas veces de una nueva manera. ■

Conversación con *Sylvia Daunert*



Silvia Daunert vive en Kentucky, pero su acento no es sureño, más bien reflejo su bagaje cosmopolita. Ella nació en Barcelona, España, y es de origen alemán. Asistió a una escuela alemana y pasó los veranos en escuelas por toda Europa, y en los Estados Unidos. Daunert estudió para ser farmacéutica en la Universidad de Barcelona, como una estudiante sobresaliente, recibió su M.S. en Química médica por la Universidad de Michigan. Ahí conoció a su marido, Leonidas Bachas, de origen griego. Leonidas aceptó una posición como profesor de Química en la Universidad de Kentucky y ella tuvo que viajar de un lado a otro entre Lexington y España mientras hacía su doctorado en la Universidad de Barcelona. Actualmente ella también es profesora de química en la Universidad de Kentucky. Su interés versa sobre el uso de la tecnología del ADN recombinante para desarrollar nuevas técnicas bioanalíticas. También está coordinando ensayos de bioluminiscencia para detectar biomoléculas y compuestos tóxicos. En poco tiempo el producto de sus investigaciones será implantado en pacientes con enfermedades crónicas o se le utilizará en la conservación de la salud de los astronautas en misiones espaciales de larga duración. Por si fuera poco, Daunert tiene tres hijos, dos adolescentes y un bebé.

P: ¿Cómo se interesó usted en la Química?

R: Cuando era joven, me gustaba mezclar cosas, especialmente en la cocina. Los químicos tienden a ser cocineros. Nosotros siempre tuvimos cocinero en casa, pero los fines de semana yo lo hacía. Mis padres siempre me dijeron que el hecho de ser mujer no debía limitarme. Me dijeron que podría hacer lo que yo quisiera y llegar hasta donde yo deseara.

P: ¿Dónde recibió su entrenamiento?

R: Como era una estudiante brillante, podía ir a cualquier lugar. Me interesaba la Universidad de Michigan, pues quería trabajar en la interfase entre farmacia y química, y ellos tenían el mejor programa. Lo más importante que me pasó ahí —además de conocer a mi esposo— fue estar expuesta a los biosensores. Me encantó y decidí trabajar en ese campo.

Mi esposo me llevaba tres años y después de que obtuvo su doctorado y la posición en la Universidad de Kentucky, tuve que decidir entre quedarme en la Universidad de Michigan para hacer mi doctorado y vivir lejos de él durante tres años, o bien recibir mi título de maestro en ciencias, seguir a mi esposo y después resolver el asunto del doctorado. ¡Por supuesto, me fui con él! Acepté una colaboración con un profesor en España y tuve que volar de un lugar al otro, realizando mi investigación en el laboratorio de España y en el laboratorio de mi marido en Kentucky. Durante este tiempo, di a luz a mis dos hijos mayores —primero volaba de ida y vuelta estando embarazada y después embarazada y con un bebé en brazos! Cuando mi segundo hijo tenía 4 meses de edad, presenté mi tesis. Fue muy reconfortante porque recibí un premio de la Real Academia Española de Doctores, por mi disertación.

Después me convertí en profesora investigadora en Kentucky; puesto que había obtenido las máximas calificaciones, crearon una plaza de oposición para mí. Comencé en 1994 y obtuve una de las más rápidas promociones en mi Departamento para profesores asociados y una de las más rápidas en todo el cuerpo de profesores. En 2002 recibí la beca Gill Eminent para profesores en Química Analítica y Biológica.

P: ¿En qué se centra su investigación de laboratorio?

R: En mi laboratorio hacemos ingeniería genética de proteínas y células para Química analítica. Utilizamos proteínas de una medusa luminiscente encontrada cerca de Seattle. Cuando un predador está cerca o un organismo está interesado en copular, una reacción interna disparada por calcio ocurre, provocando que la medusa emita un fuerte destello de luz azul. La bioluminiscencia viene de una proteína contenida en ciertas células de la sombrilla de la medusa. Cuando una medusa se encuentra a gran profundidad o en aguas muy frías, el agua es de color azul, por lo que la luz azul no se puede percibir. Sin embargo, esta luz provoca otras proteínas luminiscentes que emiten luz fluorescente de color verde que sí se puede ver. En nuestro laboratorio, mimetizamos la naturaleza. Nosotros modificamos genéticamente las proteínas para desarrollar ensayos de biomoléculas —drogas, hormonas o neuropéptidos— de difícil detección por su baja concentración. Ya que la señal bioluminiscente es muy poderosa, podemos detectarlos a niveles extremadamente bajos, aún en una célula, la sangre, la saliva y la orina, tienen color, por lo cual los antecedentes de métodos de detección óptica

tienen que trabajarse. Con la bioluminiscencia no existe antecedente, por lo que no interfiere ante nada en la muestra. También, la emisión del destello permite la rápida detección, lo cual es ventajoso cuando se requiere una rápida respuesta, por ejemplo en una sala de emergencias.

P: ¿Hay alguna otra aplicación importante para la bioluminiscencia?

R: Modificamos genéticamente células completas —bacterias, levadura o incluso de mamíferos- para detectar moléculas en el medioambiente. Con bacterias, hemos creado un plasma para proteger una proteína capaz de detectar un compuesto tóxico, a través de una proteína fluorescente de reporte. La proteína detectora reconoce el compuesto tóxico, esto permite la producción de la proteína de reporte y generar una señal, en general lumínica. La intensidad de la luz es directamente proporcional a la cantidad del compuesto tóxico. Con la ingeniería genética, podemos hacer brillar a las células en muchos colores diferentes —distinto color para diferentes compuestos.

También estamos trabajando con ingenieros para la microfabricación de canales en un disco, como en un CD, que utilizamos, parecido a un Sony Walkman —como dispositivo. Los canales son a nivel micrón o submicrón; ponemos sistemas biosensibles en ellos, basados ya sea en ingeniería genética de bacterias o en proteínas unidas diseñadas racionalmente. Cuando el disco gira, los reactivos van a través de los canales, tenemos una cámara de detección final y la señal de luminiscencia nos dice qué cantidad de compuesto tenemos. Estamos interesados en desarrollar estos detectores para la NASA, para monitorear la salud de los astronautas y su medioambiente dentro de la nave espacial. Estos equipos están diseñados para ir a una estación espacial y, algún día, a Marte, donde necesitamos monitorear bioquímicamente sin cesar los fluidos corporales de los astronautas. Esto podría llegar a utilizarse en la detección de organismos en otros planetas.

P: ¿En qué productos está trabajando su compañía, ChipRx?

R: Soy una de los fundadores de ChipRx, y estamos desarrollando un sistema terapéutico responsable para la terapia individualizada de los pacientes. Esto integra biosensores con tecnologías de distribución de drogas para fabricar dispositivos inteligentes para ser implantados. Los biosensores están basados en diferentes tipos de proteínas genéticamente modificadas. Cuando ellos se unen a un analito, abren y cierran como bisagras o compuertas y generan una señal muy específica. Ya que dos pacientes no responden a una droga de la misma manera, al sensibilizar el nivel de una molécula en particular, uno puede administrar la cantidad de droga necesaria para cada paciente. Un ejemplo es la proteína unida a la glucosa, estamos por incorporar un biosensor en un aparato que se podrá implantar subcutáneamente y que continuamente analizará los niveles de glucosa. Cuando estos niveles son muy altos, el biosensor emite una señal que ordena que se libere la cantidad exacta de insulina. La droga está en cámaras microfabricadas en el aparato. El aparato opera con una pequeña batería y trabaja por telemetría, por lo que no tiene cables. Los pacientes diabéticos que necesitan realizarse pruebas de niveles de insulina varias veces al día pueden experimentar hipoglucemia durante la noche y entrar en un coma diabético. Estos individuos podrían verse beneficiados por este dispositivo. Podría actuar como una alarma en el comienzo de la hipoglucemia. Otras aplicaciones en las que estamos trabajando se relacionan con la cardiología, el manejo del dolor y el tratamiento hormonal.

P: ¿Tiene algún consejo para los alumnos que estén interesados en estudiar Química analítica?

R: Los estudiantes que entran al campo de la Química analítica necesitan tener una mente abierta. Si se está bien entrenado en química analítica, no se debe tener miedo a entrar en otros campos para resolver un problema. ¡No existen fronteras! Los avances en química analítica pueden ser el resultado del intercambio de técnicas de diversos campos como: ciencia de los materiales, nanotecnología, microfabricación, microelectrónica y por supuesto proteómica y genómica. Los estudiantes deben aprender a hablar con personas de otras disciplinas.

P: ¿Ha recibido algún reconocimiento por su trabajo?

R: En 2001 gané el Premio Finders de la División de Química Analítica de la Sociedad Americana de Química, que se otorga a jóvenes químicos analíticos por su trabajo dentro de los 10 años de haber realizado su doctorado. Fue muy especial pues me lo entregaron mis colegas de la comunidad de químicos analíticos. Tuvieron una sesión científica en mi honor y yo pude escoger el discurso. ¡Fue realmente maravilloso! Me hizo recordar el primer escrito que envié a la revista de Química Analítica. Uno de los críticos me envió el comentario de que no se trataba de química analítica, pero otro me respondió que era hermosa ciencia. Por fortuna, al editor le gustó, pensó que se trataba del futuro de la Química analítica y lo aceptó. En ese tiempo no se hablaba nada sobre el ADN en la revista, mi investigación era extraña. ¡Ahora se ve mucho sobre el trabajo del ADN cuando abres un libro de Química analítica!

P: ¿Ha sido difícil equilibrar su carrera con su vida familiar?

R: Mi esposo siempre me ha apoyado en mi carrera y me ha ayudado mucho con los niños. Para poder hacer todo debe haber mucha coordinación entre nosotros, pero aún así es difícil. Yo trabajo mucho en casa por las tardes y los fines de semana. En vacaciones siempre llevo mi computadora y mi equipo electrónico para trabajar en mis tiempos libres. No hay momento en que no trabaje. ¡Yo disfruto mi investigación tremendamente, por lo cual el trabajo nunca me parece tal! ■

Conversación con *Larry R. Faulkner*



Larry R. Faulkner alguna vez fue uno de los principales químicos analíticos del mundo. La afirmación anterior es apropiada pues su desempeño como químico analítico le abrió camino a una segunda carrera en la administración universitaria. Actualmente Faulkner es el presidente de la Universidad de Texas en Austin, donde se encarga de mejorar la educación de los estudiantes no graduados y de ayudar a que la universidad se convierta en un motor más para la economía del Estado de Texas, más que de los problemas electroquímicos que antes ocupaban su interés profesional.

Faulkner comenzó su carrera en la Universidad Metodista del Sur, donde recibió su grado en Química en el año de 1966. Se mudó a Austin por primera vez para hacer su doctorado en Química en la Universidad de Texas. Su asesor era Allen J. Bard (véase la entrevista con él en esta misma sección). Después de doctorarse, Faulkner comenzó a trabajar como catedrático de las universidades de Harvard, Illinois y Texas. Su transición a la administración empezó cuando regresó a la Universidad de Illinois, para dirigir el Departamento de Química, después fue nombrado decano del Colegio de Artes Liberales y Ciencias, después vicepresidente y vicecanciller de asuntos académicos. Regresó a la Universidad de Texas como presidente en 1998.

Como químico analítico, Faulkner publicó más de 120 artículos. Él y Bard son coautores de un libro de texto llamado "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications" (Métodos electroquímicos: fundamentos y aplicaciones), ahora en su segunda edición. También es co-inventor del 'potentiostato cibernético', un instrumento para investigación y análisis electroquímico. Entre los premios a la investigación de Faulkner se encuentra el Premio de la Sociedad Americana de Química, en Química Analítica, el Premio al Mérito Científico en Química de Materiales, del Departamento de Energía de Estados Unidos y el Premio Charles N. Reilly de la Sociedad de Química Electroanalítica.

P: ¿Qué elementos de su educación básica influyeron para su elección de carrera?

R: Al mirar mi pasado, siempre estuve interesado en la electricidad, luz y óptica, incluso antes del bachillerato. Es interesante cómo fui desviando mis intereses hacia la electroquímica, la luminiscencia y las reacciones producidas por la luz. Tuve dos profesores espectaculares en introducción a la Química, uno en el bachillerato y otro en la universidad. Ambos tuvieron gran entendimiento con la clase, gran afecto por su materia y un convencimiento impartido con entusiasmo. Antes de graduarme, hice una investigación sobre la susceptibilidad magnética de los compuestos inorgánicos con un fisicoquímico que sentía un espectacular compromiso con la ciencia con altos estándares a lo que yo realmente quise estar conectado.

P: ¿Qué intereses persiguió en su trabajo doctoral?

R: Cuando vine a Texas, Al Bard era un profesor asociado de 32 años de edad; era joven, entusiasta y un maravilloso profesor. Al era un químico brillante con un alto nivel y dedicación a la ciencia —entendiendo ésta en general. Yo estaba cautivado por su entusiasmo hacia su materia. Uno no puede estar cerca de él sin sentir un tremendo respeto por él y sin sentirse influenciado en lo que uno quiere hacer.

Vine a Texas cuando hacía cerca de 2 años se había descubierto la quimioluminiscencia electrogenerada en el laboratorio de Al, donde se había aprendido que las especies que experimentan reacciones de transferencia de electrones pueden producir luz. Yo fui uno de los primeros estudiantes graduados que trabajara en esa área con Al Bard, y trabajé en eso por dos décadas en Harvard e Illinois. El trabajo daba mucho que decir acerca de cómo ocurrían las reacciones de transferencia de electrones y cómo las moléculas manejaban la necesidad de disipar una gran cantidad de energía en reacciones de transferencia de electrón muy energéticas. Esto nos llevó a la teoría de transferencia de electrón y la relación química y física asociada con ello.

P: ¿Qué le hizo escoger una carrera académica?

R: Me fui interesando en el mundo académico desde que era estudiante, cuando me puse a analizar la oportunidad que se tiene en la universidad, la interacción con los profesores, la investigación y en general nuevos conocimientos. Fui afortunado en rodearme de un grupo de personas cuya dedicación y fascinación era muy atractiva para mí. Estaba encaminado en la dirección académica desde la escuela de graduados pero no exclusivamente; incluso en mi último año, pensé en ubicarme

al ramo industrial, pero me sentía atraído por la universidad y la independencia de la actividad intelectual.

P: ¿Cuál considera que ha sido su investigación más satisfactoria?

R: Mi equipo de investigadores hizo un gran avance en el arte de la instrumentación electroquímica. A principio de los ochenta se tenía un nuevo concepto de incluir métodos instrumentales en interacciones máquina-operador que llevaron al desarrollo de la inteligencia artificial. Antes de esos tiempos, los investigadores en electroquímica tenían aparatos separados para ocuparse de cada uno de los muchos métodos experimentales o tenían instrumentos multi-propósitos extremadamente complicados. Nosotros integramos cerca de 40 métodos en un solo instrumento usando una computadora para simplificar la selección del operador, lo que permitía para optimizar las condiciones experimentales basadas en la inteligencia artificial y proveer una elaborada presentación de resultados por medios gráficos. Esto representa los estándares actuales, pero en esa época, cuando presentamos el prototipo por primera vez en la Conferencia de Pittsburg, fue bastante sorprendente. Haber tenido la imaginación en nuestro grupo para crear el concepto y llevarlo a la realidad ha sido muy satisfactorio. La señal de verdadero éxito es que casi todo en el mundo de la instrumentación electroquímica —y en el gran mundo instrumental en general, también— trabaja en la actualidad de esa manera. Por supuesto, eso no se debe sólo a nuestra contribución, pero creo que colaboramos de manera significativa.

Mi grupo también es uno de los pioneros en nanotecnología —claro que no la llamábamos así a principios de los setenta cuando empezamos a estudiarla. Entré en el estudio de pequeñas estructuras basadas en una pequeñísima película en los electrodos, en transferencia de electrones en estructuras controladas sobre electrodos, y en lo que podría hacerse para crear sofisticados sitios de ambientes electroquímicos.

P: ¿Qué reflexiones le merece la Química analítica?

R: La química analítica está notablemente dominada por la química. Es un área que debe aprovechar técnicas y conocimiento del resto de áreas de la Química y doblar el conocimiento para encontrar las metas y desarrollar métodos y técnicas que produzcan respuestas a preguntas pragmáticas en circunstancias prácticas. Yo siempre he mostrado gran interés en la ciencia fundamental, pero también en su relación con el mundo industrial, en el mundo clínico y en el medio ambiente. Así es que me pregunto, ¿cómo resolveremos las cosas y las sacamos del laboratorio para traerlas al gran universo de la sociedad humana?

Al paso de los años he visto cómo la química analítica se ha centrado en el cúmulo de preguntas que preocupan al público en general. La pregunta global de cómo cuidar la salud al menor costo en gran medida recae en la química analítica. La pregunta de cómo vamos a controlar el terrorismo confiere a la química analítica su carácter de componente modular. Entender el medio ambiente y aprender cómo protegerlo depende de la química analítica, tener mejor calidad en la manufactura en gran medida depende de la química analítica. La química analítica de pasó literalmente de un periodo en el que no se confiaba en su futuro al punto de desempeñar un papel central en las políticas públicas.

He sido afortunado en vivir algunos de los avances más relevantes de la química analítica. Cuando aún no me graduaba una gran parte de la práctica analítica involucraba los métodos clásicos como la titulación. En mis años de práctica científica, no sólo la electrónica revolucionó a la química analítica, sino también se hicieron grandes avances en ciencias de superficie y campos relacionados, la resonancia magnética, poderosos métodos de separación, todo un cúmulo de aprovechamiento instrumental que no existía en los años sesenta salió a la escena. Ha sido un gran privilegio haber sido parte de todo esto.

P: ¿Cómo es que se interesó en ser Presidente de la Universidad?

R: No siempre estuve interesado en el liderazgo de la universidad, no al nivel de presidente. De hecho, nunca pensé seriamente en la posibilidad hasta que llegué a ser vicepresidente. Igual que sólo existe un vicepresidente, hay un solo presidente, en ese punto es inevitable confrontar ¡si tú quieres convertirte en presidente! Decidí, que yo quería hacerlo únicamente en una institución que tuviera algún interés especial para mí, así que no participé en muchas candidaturas. En Texas yo había sido estudiante y profesor, mis raíces familiares están todas en esta región y yo estaba interesado en ayudar a construir el futuro de Texas.

P: ¿Cuáles son las metas de su presidencia?

R: Al fungir como presidente en la universidad, mi gran deseo es preservar y extender esta gran invención que ha salido de la sociedad estadounidense. Para lograr esa meta, otros líderes de instituciones similares y yo debemos ser efectivos en comunicar la esencia del papel social de la investigación universitaria en Estados Unidos y del lugar que ocupa. Es muy importante que la gente se dé cuenta de que la capacidad básica de nuestra nación está en la integración de la investigación, que sus poderosas universidades sean novedosas. Hay otros países que han seguido este modelo luego de que Estados Unidos lo inventara. Muchas otras naciones no lo aplican, y en su lugar separan la investigación en institutos o en corporaciones y relevan a las universidades un papel principalmente educativo. En Estados Unidos hemos obtenido gran sinergia y hemos producido las dos cosas, una fuerte iniciativa educativa y una iniciativa muy fuerte en investigación juntando ambas cosas. Es un poderoso concepto, con resultados probados que tiene que ser entendido por los políticos y los ciudadanos. ■

Conversación con *Allen J. Bard*



Allen J. Bard es un neoyorkino convertido en tejano hecho en Boston. Recibió su título por el City College de Nueva York, realizó su doctorado en Harvard y ha permanecido en la facultad de la Universidad de Texas, en Austin, desde 1958. En Texas, tiene la cátedra Norman Hackerman/Welch y es fundador y director del Laboratorio de Electroquímica. El laboratorio desarrolla métodos electroanalíticos e instrumentos que se aplican al estudio de los problemas de química electroorgánica, fotoelectroquímica y química electroanalítica. Brad y su laboratorio tienen más de 20 patentes. Además, junto con su antiguo estudiante Larry R. Faulkner es coautor del importante libro de texto Electrochemical Methods. *En 2002, agregó a su gran número de premios nacionales e internacionales en Química, la Medalla Priestly, el máximo galardón de la Sociedad Americana de Química. Recientemente renunció a su puesto de editor en jefe de la Revista de la misma Sociedad Americana de Química, que desempeñó desde hace más de 20 años.*

P: ¿Cómo llegó a interesarse en la Química?

R: Yo asistí al Bachillerato de Ciencias del Bronx. Me gustaba la Química y era bueno en eso. También me gustaba estudiar los organismos y pude haberme decidido por la biología, pero no vi futuro en ella. Pensaba en esta disciplina como clasificación y recolección, lo que muestra ¡cuán corta era mi visión! Por supuesto, esto fue antes de la biología molecular apareciera en la escena.

P: ¿Dónde trabajó después de graduarse?

R: Escogí Harvard porque era una buena escuela y yo quería salir de Nueva York. Empecé en Química inorgánica, haciendo investigación con Geoff Wilkinson, un profesor asistente que estaba trabajando en "ferrocenos" y compuestos relacionados. Él no consiguió un puesto para mí en Harvard el primer semestre, por lo que tuve que encontrar otra cosa que hacer. Más tarde, él siguió adelante hasta conseguir el Premio Nobel, por su trabajo en compuestos *sándwich* (organometálicos). A mí me gustaba la instrumentación y la electrónica, así que mi siguiente elección fue la química analítica. James J. Lingane, era muy prominente en ese campo, por lo que decidí trabajar con él.

P: ¿En su experiencia, ha visto usted cambios en la manera de hacer ciencia?

R: Cuando yo estaba en la escuela de graduados la ciencia no estaba subvencionada por fondos especiales. El asesor de mi doctorado en Harvard nunca recibió un apoyo federal para su investigación. Había muy pocos fondos federales para la ciencia hasta antes de la Segunda Guerra Mundial y, durante la guerra, los fondos federales se enfocaban en ella. El gran cambio vino en 1957, cuando se lanzó el Sputnik y nos encontramos en una carrera científica y tecnológica con Rusia. ¡Todos los científicos repentinamente fueron valorados muy alto! La ciencia crecía y crecía a partir de ese tiempo. Al iniciar la carrera, yo mismo compré algunos de mis químicos con el dinero de mi bolsillo, pero pronto aprendí el juego y recibí financiamiento de la Fundación Nacional de Ciencia y de la Fundación Welch, las cuales empezaron a financiar la química en Texas en los años 50. Recibir una gran subvención se volvió cada vez más y más importante con el paso de los años. Esto ha incrementado en gran medida el alcance de la ciencia y lo que uno puede hacer, pero los científicos tienen que pasar más tiempo escribiendo y recibiendo propuestas y reportes, como nunca antes. Esto es una pérdida de tiempo que puede afectar la propia creatividad.

P: ¿Ha visto usted cambios en la relación entre la academia y la industria?

R: La naturaleza de la interacción entre la academia, la industria y las pequeñas compañías ha cambiado mucho con el paso del tiempo. Cuando yo salí de la universidad, la consultoría a la industria no era muy común. Si uno decía que estaba dando consejo a la industria para expandir su conocimiento, el dinero generado usualmente se iba a las arcas del departamento y no a los bolsillos del consultor. La idea de que las facultades fueran emprendedoras y empezaran sus propias compañías de consultoría no se conocía. La Universidad tampoco estaba tan hambrienta de patentes como lo está ahora. Por ejemplo, en un principio la Fundación Welch expresó que los descubrimientos deberían estar dedicados a la humanidad y no patentarlos; después se dieron cuenta que de cualquier manera si no patentas tu trabajo, ¡nadie hará nada con él! Es bueno tener interacción con la industria y así ampliar el conocimiento, expandir tu punto de vista sobre la ciencia y lo que es importante, y así darlo a conocer a más gente. Sin embargo, esto también puede tener efectos negativos —por ejemplo, alentar a que se realice más investigación aplicada. Si uno toma seriamente los

intentos empresariales, debe sacrificar tiempo que debe invertir en otras funciones universitarias tal como interactuar con los estudiantes.

P: ¿Qué avances ha logrado en el campo de la microscopía "electroquímica de barrido"?

R: En los últimos 10 años hemos estado desarrollando la técnica de la microscopía electroquímica de barrido (SECM), que utiliza electrodos muy pequeños. Para algunas aplicaciones, mientras más pequeño mejor. Los más grandes son de 10 micrómetros y bajan hasta un rango de 50 nanómetros. Podemos traer estos electrodos a una cercanía próxima a una superficie que contenga el sistema que nos interesa, tal como células o piezas del material que lleva a cabo un cambio químico y con una muy alta resolución en examinar la química en la superficie. Esta técnica la podemos aplicar a sistemas biológicos como el trasporte por las membranas —por ejemplo, en la observación del flujo de material a través de membranas— y para observar enzimas y cómo son distribuidas alrededor de la célula. Ahora estamos tratando de combinar esta técnica con la microscopía óptica en una forma llamada nueva "microscopía óptica de barrido en campos próximos" (Near-field scanning optical microscopy NSOM) que no tiene límites de longitud de onda de luz. En esta técnica uno coloca una punta de vidrio o de fibra de cuarzo en un punto más pequeño que la longitud de onda de luz, después se dirige el láser hacia la punta. La resolución es determinada por el tamaño de la punta. Estamos tratando de combinar esto con el microscopio electroquímico de barrido, a través de la colocación de un electrodo alrededor de la punta. Con esto podríamos hacer mediciones ópticas y electrónicas del sistema simultáneamente.

Una de las fuerzas que impulsan las técnicas de barrido es examinar las cosas a muy alta resoluciones de espacio y tiempo. La meta no es realizar pruebas a granel, pero sí a pequeñas áreas o manchas de células o superficies, un chip semiconductor o a cualquier otra cosa.

P: ¿Qué trabajo están realizando respecto a la quimioluminiscencia electrogenerada?

R: Otra área que en realidad nos gusta y en la que hemos trabajado desde los años sesenta —y que realmente ha florecido— es la quimioluminiscencia electrogenerada (ECL). La ECL es la generación de luz a través de reacciones electroquímicas. Tomamos un electrodo y escogemos dos reactivos que se someten a una reacción de transferencia de electrones en el electrodo. La reacción seleccionada es tan energética que no forma productos en su estudio basal, pero se queda en estado de excitación que emite luz, es un poco como la fluorescencia, pero en lugar de insertar un fotón para provocar una emisión por excitación, se hace a través de una reacción de transferencia de electrones. Uno puede medir la luz con sensibilidad muy alta. Dado que la luz está saliendo del sistema pero no está entrando en él, no hay problemas de dispersión de luz o de impurezas. Es selectivo para moléculas que son capaces de ser tratadas por la ECL y es muy sensitivo. Ha sido escogido por compañías que han desarrollado ECL para indicadores, para formar moléculas etiquetadas para usarse en procedimientos inmunológicos o en pruebas de ADN. Ahora estamos tratando de conseguir nuevos marcadores para nuevas aplicaciones analíticas. Nuestro sueño es observar en la superficie una sola molécula, a través de esta técnica, pero no estamos cerca de lograrlo.

P: ¿Cómo prefiere trabajar?

R: Hay todo tipo de científicos que lo logran de muy diversas maneras. Hay científicos que como yo, nos gusta ir por nuestra cuenta en un campo de trabajo por un tiempo, para realizar nuevas cosas y probar las fronteras de trabajo. Yo traté de salir de mi campo de acción y se volvió difícil. Actualmente hay una gran tendencia a estar en áreas de moda, en los congresos, las agencias de recaudación de fondos deciden compartir el riesgo y participar en proyectos con temas de moda —ahora mismo es nanociencia—, y tiran mucho dinero en esos campos, por lo tanto, los jóvenes científicos tienden a girar alrededor de esto. Yo prefiero estar en mi propia frontera.

P: ¿Cómo se siente con el hecho de recibir premios y honores por su trabajo?

R: Muchos de los premios que he ganado reconocen al equipo de trabajo. Estoy orgulloso de haber recibido la Medalla Priestly en 2002. Yo creo que a lo largo de la vida uno es menospreciado o sobrevalorado. Cuando era joven estaba completamente menospreciado; en la actualidad, ¡estoy seguro de que estoy completamente sobrevalorado!

P: ¿Qué es lo que disfruta más de su trabajo con estudiantes de licenciatura?

R: Me gusta observar el desarrollo de los estudiantes. El mayor placer al trabajar con estudiantes de este nivel es observar su desenvolvimiento, entran sin saber nada acerca de lo que están haciendo —no tienen idea de lo que trata la ciencia— y en tres o cuatro años se convierten en valiosos y maduros científicos a los que uno odia ver partir del laboratorio. En las clases también puede verse esto, aunque no llegas a percibir tan bien ese tipo de desarrollo. Es fascinante poder ver cuando los estudiantes entienden una idea o un concepto.

P: ¿Tiene usted algún consejo para la gente joven que considera hacer una carrera en la docencia científica?

R: Lo más importante de realizar una carrera en ciencias es que probablemente no se haga mucho dinero, pero en general interactúas con gente muy buena. También, se realizan cosas muy interesantes y si se está en la academia, se logra ser uno mismo. ¡Uno se convierte en el dueño de su destino! Para mí estas cosas valen la pena. Yo creo que ésa es la parte bonita de hacer ciencia. ■

Conversación con *Gary M. Hieftje*



Gary Hieftje tiene muchas anécdotas que contar acerca de jugar con compuestos peligrosos desde niño, ya sea al colocar líneas de gas en el sótano de la casa de sus padres o al provocar el desalojo de unos edificios por no atender ciertas reacciones químicas. Dice que a él le ayudó en sus días de estudiante el don de la labia, cuando en esa época vendía zapatos para ayudar económicamente a su familia. Él también asegura que nunca ha tenido un plan de vida —pero los lugares donde ha terminado han sido perfectos para él, nos dice que pareciera que estuviera viviendo un largo sueño de vida. La opinión real de este tema es que ha trabajado muy arduamente, pero en problemas que él considera fascinantes.

Hieftje ha sido profesor en el departamento de química de la Universidad de Indiana desde 1969, donde es Profesor Distinguido y jefe de departamento. Como investigador, su meta es realizar mejores técnicas e instrumentos. Investiga mecanismos básicos de emisión atómica, absorción, fluorescencia, análisis de espectrometría de masa y continúa desarrollando métodos atómicos de análisis. Está interesado en instalar un método de control computarizado en línea para instrumentación y experimentación química, utilizando procesos de análisis de luminiscencia de tiempo resuelto; aplicando esta información a la teoría de la química analítica, al análisis de espectrometría de masa, al análisis de reflexión cerca infrarrojo y en el uso de procesos estocásticos para extraer información química básica y en cinética química. Sus muchas condecoraciones incluyen su nombramiento como Miembro de la Asociación Americana para el Avance de la Ciencia, el Premio en Química Analítica de la Sociedad Americana de Química (ACS) y el Premio de la División de Analítica de la ACS, por su Excelencia como Profesor.

P: ¿Qué fue lo que le atrajo al campo de la Química?

R: Mi vida estuvo fuertemente influenciada por Marvin Overway, un profesor de química de bachillerato que vivía frente a mi casa. Él fue quien de un modo amable hizo que me interesara en la ciencia. A muchos químicos les gustaban las luces brillantes, coloridas, los destellos y las explosiones cuando eran niños. Yo jugaba con un juego de química Gilbert y pronto aprendí a fabricar pólvora. Como a mi madre le molestaba mucho el desagradable olor a dióxido de azufre que se producía, sustituí el azufre por canela. Ello produjo una fragancia agradable, pero que no ardía tan bien. Después el profesor de química me contó de la naturaleza de los agentes oxidantes, así que realicé mi propia pólvora, utilizando perclorato de potasio –que es extremadamente peligroso–, en lugar de nitrato de potasio, canela en lugar de sulfuro y carbón en polvo. Esto abrió mi camino. ¡Nunca imaginé siquiera jugar con canicas!

Cuando tenía como 13 años de edad, quería hacer vidrio soplado con mi juego de química, pero la flama de alcohol era demasiado suave para el Pyrex, así que decidí que necesitaba un mechero de Bunsen, y me bastó atravesar la calle para que el profesor de química me diera uno. Mi tío era plomero, así que obtuve las tuberías de él. ¡Mi papá se volvió loco cuando seis meses después descubrió que la había colocado junto a la instalación de gas! Mi tío la revisó y se dio cuenta de que todo estaba instalado correctamente. Mis padres siempre impulsaron mi interés por la ciencia, aun cuando a veces hacía cosas estúpidas como la pólvora.

P: ¿Cuáles eran sus años antes de graduarse?

R: Ya en la universidad tenía una familia. Para mantenerla, trabajaba el turno de media noche como técnico de laboratorio en una planta local de manufactura química y también vendía zapatos. Yo vivía cerca del Hope College, en Holland, Michigan. Hope era un pequeño colegio de artes liberales que tenía tres ramas; Química era una de ellas, así fue como escogí mi especialidad. Comencé a realizar mi investigación con el director del departamento de química, que se dedicaba a la química orgánica sintética. En una ocasión estaba realizando una reacción de Grignard combinando tiofeno con diferentes aldehídos insaturados, dejé la reacción un momento, mientras iba a clase de cálculo, pero alguien cerró el agua, el resultado... ¡el desalojo del edificio de química!

P: ¿Qué tal su experiencia como estudiante ya graduado?

R: Después del Hope College, intenté conseguir un trabajo en química orgánica, pero el director de departamento consideraba que debería aplicarla en la universidad. Escogí la Universidad de Illinois, pero el costo de vida era cinco veces mayor que en Holland, así que por un año ma-

bajé como fisicoquímico para el Peritaje Estatal de Geología y de noche vendía zapatos. Durante ese año conocí a Howard Malmstadt, él influyó mucho en mí y aún lo hace. Me convenció de que yo era un químico analítico. Yo no estaba tan interesado en el fenómeno físico como intrigado por la medición correcta de las cosas.

Comencé a estudiar en 1965 y mantuve a mi familia con una beca de la Fundación Nacional de Ciencias, trabajaba con el grupo de Malmstadt que era increíblemente productivo y en un ambiente estimulante. Todos trabajábamos duro porque no queríamos vernos mal ante los ojos de los demás miembros de Malmstadt.

P: ¿Cómo escogió finalmente una carrera en la academia?

R: Malmstadt me impulsó a conseguir un trabajo académico, al final tomé la posición, pero creí que no recibiría la titularidad. Yo pensaba que después de 5 años de divertirme, me echarían, me iría a trabajar a la industria y ¡ganaría el doble de dinero! Para mi sorpresa, recibí la titularidad y he estado en la Universidad de Indiana desde entonces.

P: ¿Está usted más interesado en los temas fundamentales o en su aplicación?

R: Siempre he estado más interesado en las cosas fundamentales que en las aplicaciones. Para mí es más estimulante descubrir porqué pasan las cosas, cómo mejorar las técnicas y los instrumentos y cómo hacer mejores mediciones. Si veo un área nueva que es interesante, nos ponemos a jugar con ella algunas semanas y si tenemos éxito, escribimos la respectiva propuesta de trabajo y nos dedicamos de lleno. "Me sigo interesando en afluentes, que algunas veces llegan a ser más importantes que el río original". Lo interesante es que mientras más interés se le presta a estas afluentes, más se comprende cómo embonan entre sí.

P: ¿Qué trabajo ha hecho sobre el estudio de plasmas?

R: Nosotros utilizamos principios fundamentales en la física del plasma para entender el mecanismo de interferencia en espectrometría atómica. Uno de los proyectos es estudiar los plasmas, tales como los plasmas acoplados inducidos (ICP), en más detalle de lo que antes era posible. En plasma, los electrones se mueven a velocidades altísimas. Al lanzar una carga de láser al plasma, puede medirse el efecto Doppler en la dispersión de la luz de sus electrones. Esto nos revela cuántos electrones hay —cuantos más hay, la dispersión es mayor— y la distribución de energía del electrón (esto es, sus velocidades). Podemos obtener esta información con una base espacial y en tiempo —absolutos por el impulso en láser. El pulso de pocos nanosegundos permite medir en una escala de tiempo de nanosegundos. Utilizando la dispersión de Rayleigh también podemos medir la concentración de argón en plasma, del cual podemos obtener la "temperatura cinética del gas". Sabemos a partir de la ley de los gases ideales, que si la temperatura es alta, hay pocas especies en el mismo volumen y la dispersión es débil. Lo interesante es que la temperatura del gas y la temperatura del electrón son diferentes. Esto nos dice que el ICP es controlado por cinética y no por termodinámica. ¡Esta observación nos envía a todas direcciones!

P: ¿Qué otros temas están estudiando?

R: También tenemos una nueva fuente de luz con características interesantes. Es de apenas unos 20 micrones de tamaño y produce pulsos de luz tan cortos como de 10 picosegundos, con una velocidad de repetición de cientos de millones por segundo. El rayo es increíblemente estable, no necesita fuente de poder porque usa un radionúcleo (núcleo radiactivo), que es en sí mismo contenedor de fuente de energía, y alguna forma de medio para "conversión de luz" para cambiar los impulsos alfa o beta en lluvias de fotones. Utilizamos esto para estudiar eventos ultrarrápidos, tales como las características cinéticas de varios procesos físicos o químicos.

Nosotros desarrollamos un espectrómetro de masas ICP de "tiempo de vuelo", que actualmente es un instrumento comercial. También tenemos un nuevo aparato, un espectrómetro de masa de doble enfoque con un arreglo en el detector, para observar muchos elementos diferentes al mismo tiempo. El tercer nuevo tipo de geometría de espectrómetro de masa es un instrumento de tiempo de vuelo que utiliza dos fuentes iónicas al mismo tiempo; un tercio de las proteínas contienen átomos metálicos, y tenemos la esperanza de poder separar las proteínas por electroforesis capilar, después utilizar este espectrómetro para caracterizar las proteínas y medir sus átomos metálicos al mismo tiempo.

P: ¿Qué reflexiones ha hecho sobre la enseñanza?

R: Hay dos aspectos importantes de la enseñanza tanto para estudiantes graduados como para no graduados; uno es en el salón de clase y otro en el laboratorio de investigación. En el laboratorio, uno aprende la naturaleza de la ciencia y de la química analítica ¡Ahí está lo increíblemente emocionante de descubrir algo que nunca nadie había sabido antes! No hay muchas cosas que sean tan satisfactorias. Lo único que se le acerca es observar en los ojos de los estudiantes esa luz que aparece cuando aprenden algo nuevo.

Para realizar una investigación original, una persona debe enfocarse, pero hay un peligro en enfocarse demasiado. Para volverse una persona que resuelve problemas, todo científico debe tener una amplia gama de experiencias. La mayoría de los descubrimientos son hechos por personas que unen cabos en conjunto. En mi grupo de investigación, los estudiantes tienen un amplio rango de actividades y trabajan uno junto al otro. Cada científico progresa en un área estrecha para recibir su posgrado, pero al mismo tiempo aprende cosas de la gente que tiene a su alrededor. Los estudiantes actualmente pueden realizar muchas cosas gracias a la sofisticación de la instrumentación, y como resultado, están mejor entrenados. ■

Conversación con *Isiah M. Warner*



A primera vista, el bagaje de Isiah M. Warner es similar al de cualquier otro químico académico. Tuvo un interés temprano en la ciencia y escogió licenciarse en química. Lo que diferencia a Warner es que en todas las escuelas a las que asistió —primaria, bachillerato e incluso la universidad— fue segregado. Recibió su Licenciatura en Química en la Universidad del Sur, una universidad históricamente para gente de color, después trabajó en los Laboratorios Battelle, durante la Guerra de Vietnam. Al término de cinco años, su deseo de ser uno de los pensantes le llevó a hacer frente e ingresar a la escuela de posgrado en la Universidad de Washington, después, a buscar una posición en la facultad de la Universidad Texas A&M y a la Universidad de Emory en Atlanta. En la actualidad ocupa un sitio de honor en Química y es viceconciller de iniciativas estratégicas de la Universidad Estatal de Louisiana (LSU). Entre sus muchos premios y honores, figuran el Premio Presidencial por la Excelencia en la Enseñanza de Ciencias, Matemáticas y Consejero en Ingeniería (1997) y el Premio a Una Vida como Mentor de la AAAS.

La investigación de Warner incluye estudios fundamentales en química analítica, así como el desarrollo y aplicación de nuevos métodos —químicos, instrumentales y matemáticos— para mediciones analíticas. Su meta es proporcionar mejores metodologías para análisis de sistemas complejos. También le interesa abarcar la química analítica en general. Muchos de sus estudios se centran en análisis medioambientales.

P: ¿Cuál fue su primera experiencia en química analítica?

R: Tuve un interés innato en la ciencia. Nosotros utilizábamos lámparas de keroseno y cuando tenía dos años tuve curiosidad de saber el químico que causaba que la luz resplandeciera. Abrí el gabinete que contenía el keroseno y lo probé. ¡Esa fue mi primera experiencia analítica! Terminé en el hospital por varios días mientras trataban de sacar el keroseno de mi cuerpo.

P: Al haber crecido en el Sur, ¿vivió la segregación?

R: Aquí en las escuelas de Louisiana segregaban, como pasó en casi todo el Sur. Nuestros libros de texto eran los desechos de las escuelas de blancos y teníamos equipos muy pobres. Esto era una desventaja en términos de contenido, pero la ventaja que yo tuve, es que mis profesores creyeron en mí. Me dijeron que tenía un don y que no existían límites. Ese tipo de mentores me animó a ir más allá de los libros de texto. Tenía un apetito voraz por el material que había fuera del salón de clases. Yo no permití que las circunstancias me detuvieran.

P: ¿Cómo decidió estudiar Química?

R: Tuve una beca completa para la Universidad del Sur y mi profesor de Inglés del Bachillerato me habló de los programas de las escuelas de verano en química. Basado en su recomendación, solicité entrar en uno, y lo hice muy bien. Al término de la sesión, el director de química dijo que si hacía la especialidad de mi licenciatura en química, no tendría que tomar el curso introductorio. Creí que eso era un buen trato y así fue como escogí mi especialidad. Cuando aún no me graduaba, realicé investigación en química orgánica. Desde entonces, estaba enganchado con la investigación.

P: ¿Usted tiene también experiencia industrial?

R: Trabajar en la industria tuvo mucho que ver con los tiempos que se vivían, era el punto más álgido de la Guerra de Vietnam y los estudiantes no podían aplazar más el ser enviados. Una gran proporción de afroestadounidenses estaban siendo reclutados, mi reclutador en Louisiana me dijo que iban a escogerme sin importar nada. Los Laboratorios Battelle, en Hanford, Washington, una compañía contratista de la Comisión de Energía Atómica, me dieron un aplazamiento. Nunca había vivido en el Norte, así que era la primera vez que experimentaba un ambiente de integración. Estaba en un proceso de adaptación, realicé trabajo de técnico en química analítica, pero como técnico no se tenía la oportunidad de pensar por ti mismo. Después de cinco años en Battelle, tenía la necesidad de continuar con el doctorado, yo quería estar en la cima realizando las propuestas de la gente pensante.

P: ¿Dónde realizó su trabajo de posgrado?

R: La mejor escuela de la zona era la Universidad de Washington. Mi suegra tuvo que mudarse a ese estado y, desde que regresé a la escuela de graduados y mi esposa y yo tuvimos un hijo y una sobrina viviendo con nosotros, era importante tener familia cerca que nos pudiera ayudar. En la escuela de graduados, yo era uno de los dos estudiantes afro-americanos de química, pero tuve pocos problemas. Yo

tenía una ventaja ya que había trabajado en la industria, y era más maduro que el resto de los estudiantes.

P: Ahora que ha regresado a LSU, ¿cree que han cambiado las cosas con el paso de los años?

R: El cuerpo docente y la administración de LSU me han hecho sentir bienvenido. Ésta no es para nada la LSU que recuerdo de mi juventud —¡ésta es una nueva universidad en una nueva era! Somos la universidad número uno en Estados Unidos en promover estudiantes afroestadounidenses doctorados en Química. Nosotros tuvimos 10 el año pasado, mientras que en todo el país, obtuvieron solamente 60 o 70. Todo esto ha ocurrido desde mi llegada en 1992, así como también, hemos recibido más estudiantes afroestadounidenses, que reconocen que LSU es un lugar donde se sienten confortables. ¡la calidad de nuestros estudiantes ha llegado al cielo! Ahora, como vicecanciller de iniciativas estratégicas de la universidad, estoy trabajando para incrementar el número de estudiantes afroestadounidenses de posgrado en la facultad y por todas las carreras de la universidad. Si podemos hacerlo en química, deberá ser más fácil en otros campos.

P: ¿En qué se centra el trabajo actual de su laboratorio?

R: Estamos tratando de desarrollar nuevas técnicas de espectroscopia, para probar las interacciones de huésped-agente externo de drogas quirales con novedosos polímeros con actividad estereoscópica desarrollados en mi laboratorio. La quiralidad es la característica geométrica/espacial de las moléculas tal como lo es nuestra mano izquierda espejo de la mano derecha, y es muy importante en los sistemas vivos; los aminoácidos son compuestos quirales. Por ejemplo, nuestros cuerpos utilizan solamente la forma L (levógira) de los aminoácidos y rechazan la forma D (dextrógira), con los azúcares sólo utilizamos la forma D. Un ejemplo, es la droga talidomida, en la que las formas L y D están presentes, una vez esta droga fue administrada a mujeres embarazadas para combatir las náuseas matutinas. Una forma química fue médicamente benéfica, pero la otra provocó que los bebés nacieran sin brazos, sin piernas y con muchos otros problemas. Desde entonces, la Administración de Alimentos y Drogas (FAD) ha reconocido que las drogas quirales necesitan ser monitoreadas con sumo cuidado, pues mientras una forma puede ser beneficiosa, la otra puede ser terrible. En mi laboratorio, queremos cuantificar quiralidad utilizando anisotropía fluorescente para medir diferencias en la interacción de dos diferentes formas de droga con reactivos quirales. Este trabajo puede estar relacionado directamente con la cromatografía que realizamos.

P: ¿Están también estudiando el efecto medioambiental de los plaguicidas quirales?

R: Como las drogas, muchos plaguicidas y herbicidas son quirales. Cuando un plaguicida es sintetizado, ambas formas están presentes, pero sólo una es típicamente útil. Después de la aplicación, las formas se degradan en el agua. Estamos buscando los productos de la degradación de estos compuestos en sistemas de agua. Si las dos formas se encuentran en el plaguicida que está siendo usado y todas las formas vivas tienden a ser selectivas en sus interacciones con moléculas quirales, ¿las bacterias podrían masticar sólo una forma? Y si la forma que se comen es la forma buena, ¿podría realzar esa concentración relativa de la forma mala y crear un problema medioambiental?

P: ¿También están realizando una investigación sobre la formación de placa en corazón, cierto?

R: Estoy trabajando con un grupo de químicos, para entender la formación de placa en corazón. Cada uno está trabajando en diferentes aspectos del problema y cada uno utiliza diferentes herramientas. Algo que estamos observando es la química de las arterias de pacientes con *bypass* tanto arterias "nativas" como las del *bypass* propiamente. Como hemos descubierto, las arterias "nativas" reflejan toda la vida química de una persona, y las arterias de *bypass* son reflejo de la vida química de la persona desde el *bypass*. Estamos comparando la química de ambas, tenemos la esperanza de aprender si los cambios en el cuerpo químico que ocurren después en la vida, provocan el desarrollo de la placa en corazón. Si llegamos a descubrir la causa de la placa, podremos saber el mecanismo de su formación.

P: Finalmente, ¿qué piensa sobre enseñar y ser consejero?

R: Me gusta activar las mentes jóvenes en el salón de clases y la investigación en laboratorio. La investigación no es distinta de la enseñanza; es enseñar a los estudiantes a crear un conocimiento nuevo. Si yo logro activar una mente joven a que vaya más allá del libro de texto, lo encuentro muy estimulante. Mi esposa dice que soy la única persona que conoce que ama de manera absoluta su trabajo. En verdad amo trabajar con los estudiantes y ver su transformación de jóvenes ingenuos a químicos altamente calificados ante compañías que se pelean por contratarlos. Ayudarles a pasar esa transición me da una gran alegría, me hace experimentar la sensación de que sin mí, o sin alguien como yo, muchos de ellos no podrían lograrlo.

Estoy donde estoy porque para mí hubo mentores clave, que a pesar de los carentes textos y el equipo anticuado, estuvieron ahí para decirme que podría lograrlo. Les debo mucho, y el modo de pagarles es trabajando con las nuevas generaciones que me siguen. Dada la alta concentración de estudiantes afroestadounidenses que estudian Química en LSU, constantemente me piden que sea consejero de las minorías. Soy mentor en parte sólo por estar aquí, en parte por los tres o cuatro estudiantes afroestadounidenses que aconsejo, pero también por los otros estudiantes del departamento. Cuando los alumnos afroestadounidenses tienen problemas van a mi oficina a hablar conmigo. El solo hecho de estar aquí y relacionarlos con mi propia experiencia por lo general les ayuda a resolverlos. ■

Conversación con *Julie Leary*



Julie Leary creció en el Este de Estados Unidos, en un pequeño pueblo granjero, durante la depresión económica. Fue el primer miembro de su extensa familia que asistió a la universidad, recibió su licenciatura en psicología por la Universidad de Massachussets. No estaba contenta con la psicología, sin embargo, pronto descubrió su amor por la química. Volvió a la universidad para obtener su Licenciatura en Química en el Instituto Técnico Lowell y regresó al Instituto Tecnológico de Massachussets para realizar su Doctorado en Química Analítica. Un año después, como investigadora de posdoctorado, se mudó a Berkeley para integrarse al cuerpo docente de la Universidad de California, donde actualmente es profesora adjunta de tiempo completo y directora del Colegio de Instalaciones de Química Analítica —un largo camino del pequeño pueblo granjero en el que ella creció. Leary recibió la Medalla Biemann en 2000, otorgada por la Sociedad Americana de Espectrometría de Masas, un premio que recibiera muy joven en su breve carrera científica. Este honor lo recibió por su trabajo en el uso de ligandos metálicos en complejos con carbohidratos para análisis estereoquímicos.

P: Tenemos entendido que usted estudió originalmente psicología. ¿Le gustó ese campo?

R: Yo comencé un posgrado en psicología y trabajé con pacientes con el síndrome de Korsakoff (El síndrome de Korsakoff, es un trastorno neurológico caracterizado por amnesia severa). No me gustaba esta posición, y terminé como secretaria de una compañía de investigación biomédica, me empecé a interesar en el tema y tomé un curso intensivo de Química orgánica en el verano. Lo hice bastante bien y lo disfruté mucho, así que decidí seguir una carrera en Química.

P: ¿Cuál fue su siguiente entrenamiento en Química?

R: Después de terminar mi Licenciatura en Química, trabajé como técnico especialista en los Laboratorios Clínicos SmithKline. Participé en el desarrollo de un nuevo laboratorio de exámenes de droga, del Departamento de Salud del Estado de Nueva York. El laboratorio estaba diseñado para el análisis de sobredosis por drogas en suero y orina de pacientes hospitalizados así como para determinar niveles de droga en caballos de carreras. Obtuve una considerable experiencia práctica, pero sabía muy bien que para llegar a niveles más altos en la industria u obtener un nombramiento académico de investigador en la universidad, necesitaría un título de doctorado. Después de haber entrado en la fuerza de trabajo y ganar un salario considerable, fue una decisión difícil volver a la escuela. Pero valió la pena.

P: ¿En la actualidad se dedica principalmente a la enseñanza?

R: Actualmente soy profesora adjunta y directora del College of Chemistry Analytical Facilities. En general me pongo dos sombreros, la mitad de mi tiempo la dedico a la investigación con estudiantes graduados y estudiantes de postdoctorado, la otra mitad superviso las instalaciones analíticas. Cada año académico doy clases durante un semestre. Como parte de mis funciones administrativas, dispongo y organizo el presupuesto para cada una de las cinco instalaciones de instrumentación (RMN, difracción de Rayos X, microanálisis, gráficas computarizadas y espectrometría de masa), coordino al personal y las propuestas de instrumental del instituto cuando se necesitan. Por ejemplo, determino el equipo que necesitamos para mantenernos a la vanguardia en nuestras instalaciones, si es necesario reemplazar una pieza de un equipo nuevo, comienzo el proceso de organizar y escribir propuestas para enviarlas a la Fundación Nacional de Ciencias o a la Fundación Nacional de Institutos de la Salud para obtener fondos. Como profesora adjunta, soy consejera de un grupo de investigación, obtengo fondos extramuros y participo en varios comités académicos.

P: Uno de sus intereses es la espectrometría de masas. ¿Podría explicarnos este tema?

R: La espectrometría de masas, provee el peso molecular de un compuesto y un espectrómetro de masa de alta resolución permite determinar la masa exacta hasta por cuatro cifras significativas. Existen muchos tipos diferentes de espectrómetros de masas —en Berkeley tenemos siete u ocho tipos— y muchas vías diferentes por las que puedes ionizar una muestra, ya sea como el bombardeo de átomos rápidos o por ionización en electrospray. Básicamente, se introduce la muestra en el instrumento de tal forma que proporcione la información de su peso molecular, después, utilizando varios métodos sofisticados para perturbar los electrones, se toma un ión que representa el peso molecular y se le fuerza a separar las piezas que lo componen. Después, se pueden utilizar los datos de alta resolución para determinar la composición elemental. Cuando causas la separación de un compuesto en sus componentes, puedes obtener información sobre cómo el compuesto se está estructurando.

P: ¿Cómo ha utilizado la espectrometría de masa en células de superficie?

R: Estamos caracterizando carbohidratos en células superficiales. Esto es importante ya que muchas enfermedades son ocasionadas por in-

teracciones de célula a célula. Los compuestos en células superficiales son utilizados para comunicarse con otras células para empezar o parar ciertos procesos bioquímicos. En particular, estamos buscando en carbohidratos de la superficie de bacterias. Los factores de "señal" en bacterias pueden disparar respuestas en humanos tanto al iniciar la respuesta inmune o para permitir que se infiltre la bacteria. Con la meta de caracterizar estos carbohidratos hemos desarrollado un método utilizando metales y ligandos metálicos que después son sintetizados en los carbohidratos, éstos son empleados como indicadores en los carbohidratos lo que nos permite obtener información estereoquímica utilizando espectrometría de masas. Los ligandos metálicos ayudan a encerrar los carbohidratos en una fase gaseosa de confirmación de tal manera que la memoria de la solución se retiene en la fase gaseosa. Con este trabajo que me llevó a ganar la medalla Biemann.

P: ¿Ha incursionado en la química sintética?

R: Durante la investigación de complejos de ligandos metálicos, descubrimos un compuesto que era único; cuando está coordinado con la glucosa provee una ligadura que une dos glucosas. Aislamos y purificamos ese compuesto y lo enviamos al Instituto Nacional del Cáncer. Están interesados en estudiar compuestos puros, para seleccionar su línea contra 60 células cancerosas y para conseguir agentes quimioterapéuticos. Nuestro compuesto mostró actividad contra líneas celulares de cáncer en pecho y en ovarios. De hecho, muestra cuatro veces más actividad que el tamoxifeno ante el cáncer de pecho in Vitro. Esto nos condujo a estudiar el mecanismo objetivo de los efectos de los compuestos quimioterapéuticos. Nuestros datos preliminares indican que se unen al receptor de estrógeno. Esto nos ha llevado a toda un área sintética fuera de la química analítica, para realizar varias analogías a fin de probar la eficacia contra el estrógeno receptor.

P: ¿Cómo se utiliza el espectrómetro de masas para medir constantes cinéticas?

R: Nuestro laboratorio está muy involucrado con la medición de constantes cinéticas de posibles inhibidores de varias enzimas utilizando espectrometría de masas. Empleando un método básico de espectrometría de masas, podemos medir K_m, V_{max} y K_i de enzimas, sustratos e inhibidores, sin el uso de una curva de calibración. Ahora estamos investigando una variedad de compuestos combinatorios, sintetizados por el grupo Bertozzi en Berkeley. La colección de compuestos pretende generar uno o más inhibidores de algunas de las más importantes enzimas sulfotransferasa. Por ejemplo, una de las enzimas es estrógeno-sulfotransferasa, que implica la sulfatación en estradiol, esto está relacionado al desarrollo del cáncer de ovario. Una vez que identificamos los inhibidores, mediremos las constantes cinéticas.

P: A su parecer, ¿qué es lo valioso de la química analítica?

R: El uso de la química analítica está calentando los ánimos en la biología celular. La mayoría de los avances se han hecho para entender del genoma y el proteoma y las técnicas que sustentan todos estos nuevos descubrimientos derivan de la química analítica. La espectrometría de masas ha sido muy importante en el área de la proteómica y ahora se le presta especial atención a la subespecialidad de la química analítica en la mayoría de los libros de texto sobre bioquímica. La Química analítica realmente ha permeado a todas las áreas de la ciencia.

P: ¿Ha observado usted algún cambio relacionado con las mujeres en la ciencia?

R: Cuando era niña y adolescente, a las mujeres se les enseñaba a criar hijos y tendían a escoger carreras que involucraran cuidar de alguien más. No se nos impulsaba a ejercer una carrera científica. Cuando era estudiante graduada había muy pocas mujeres con las cuales platicar acerca de la química y de mi vida como mujer graduada. El colmo de esto es que tampoco hablaba con mis colegas hombres, no hablaba con nadie. El número de mujeres dedicadas a la ciencia ha cambiado en forma considerable en los últimos 20 años. Cuando por primera vez asistí a la Junta Nacional de Espectrometría de masa, en 1980, había unas cuantas mujeres; ahora, un tercio o quizás más de los 3000 miembros son mujeres. He tratado de impulsar a las mujeres a no ser tímidas o miedosas si pretenden hacer una carrera en química analítica, pues son muchos los caminos disponibles.

P: ¿Cómo conjuga ser mamá y ser química?

R: En ambas funciones, ser madre y sostener una demandante posición en la carrera, hay dos cosas realmente importantes. En el tipo de trabajo que realizo, hay que priorizar las tareas y los tiempos; es imperativo ser un diestro organizador. Cada viernes es muy reconfortante saber que has cumplido con la mayoría de tus objetivos de la semana. Así que proponerse metas razonables y realizarlas es importante, tanto en el aspecto psicológico, como en la realidad. La segunda cosa que es extremadamente importante cuando se es casada y se tiene familia es tener un esposo que esté dispuesto a ayudar con la mitad de la carga. En nuestra familia, las tareas y el cuidado de nuestros hijos están distribuidos al 50 %, sin ese tipo de apoyo es muy difícil —si no imposible— tener éxito y ser eficiente en el trabajo, y aun hacer que tu prioridad sea la familia. ■

GLOSARIO

A

Absorbancia, *A* Logaritmo del cociente de la potencia inicial P_0 de un haz de radiación y la potencia P del rayo después de atravesar un medio absorbente. $A = \log (P_0/P)$.

Absorción Proceso en el cual una sustancia se incorpora o asimila dentro de otra; el término también se refiere a un proceso en el cual un haz de radiación electromagnética sufre una atenuación durante su trayectoria a través de un medio.

Absorción molecular Absorción de la radiación ultravioleta, visible e infrarroja que llevan a cabo transiciones cuánticas de moléculas.

Absortividad, *a* Constante de proporcionalidad en la ecuación de la ley de Beer, $A = abc$, donde A es la absorbancia, b la trayectoria de la radiación (por lo general en centímetros) y c la concentración de las especies que absorben la radiación.

Absortividad molar Constante de proporcionalidad en la expresión de la ley de Beer cuando b viene dada en centímetros y c en moles por litro; es característica de la especie absorbente.

Ácido etilendiaminotetraacético Es, tal vez, el reactivo más versátil en las valoraciones de formación de complejos; forma quelatos con la mayoría de los cationes. Véase *EDTA*.

Ácidos Especies que son capaces de donar protones a otras especies.

Ácidos y bases débiles Ácidos y bases que se disocian sólo parcialmente en un disolvente particular.

Ácidos y bases de Brønsted-Lowry Ácido que se define como donador de protones, y una base como aceptor de éstos. Cuando un ácido pierde un protón se forma una especie que potencialmente puede aceptarlo, es decir, una base conjugada del ácido original.

Ácidos y bases fuertes Ácidos y bases que se disocian completamente en un disolvente particular.

Ácidos y bases polifuncionales Especies que contienen más de un grupo funcional ácido o básico.

Actividad, *a* Concentración efectiva de una de las especies que participan en un equilibrio químico; la actividad de una especie viene dada por el producto de la concentración de equilibrio de dicha especie y su coeficiente de actividad.

Adsorción Proceso en el que una sustancia experimenta una unión física a la superficie de un sólido.

Adsorción de superficie Retención de una especie que suele ser soluble en la superficie de un sólido.

Agar Polisacárido que forma un gel conductor con disoluciones electrolíticas. Se utiliza en puentes salinos para proporcionar contacto eléctrico entre distintas disoluciones y simultáneamente impedir que éstas se mezclen.

Agente enmascarante Reactivo que se combina con especies de la matriz y las inactiva de modo que no interfieran en la determinación de un analito.

Agente oxidante Sustancia que adquiere electrones en una reacción de oxidación-reducción.

Agente reductor Especie que cede electrones en una reacción de oxidación-reducción.

Agentes quelatantes Sustancias que poseen varios sitios que pueden formar enlaces de coordinación con iones metálicos. Este tipo de unión suele generar anillos de cinco o seis eslabones.

Agua absorbida Agua no esencial retenida en los intersticios de materiales sólidos.

Agua esencial Agua existente en un sólido en cantidad fija, ya sea como parte de la estructura molecular (agua de constitución) o de la estructura cristalina (agua de cristalización).

Agua madre Disolución que queda tras la precipitación de un sólido.

Agua no esencial Agua retenida dentro o en la superficie de un sólido por fuerzas físicas más que químicas.

Agua regia Mezcla que contiene tres volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y un volumen de ácido nítrico; es una disolución oxidante fuerte.

Ajuste al 100% de *T* Ajuste de un instrumento óptico de absorción para registrar el cien por cien de T con un blanco adecuado en la trayectoria del rayo.

Ajuste al 0% de *T* Etapa del calibrado para eliminar las corrientes oscuras en la respuesta de un espectrofotómetro.

Aleación de Devarda Aleación de cobre, aluminio y zinc. Se emplea para reducir nitratos y nitritos en amoniaco, en un medio alcalino.

Alícuota Volumen de líquido que es una fracción conocida de un volumen mayor.

Almidón soluble β-amilosa, suspensión acuosa que sirve de indicador específico de yodo.

Altura de plato Cantidad que describe la eficiencia de una columna cromatográfica.

Alúmina Nombre común del óxido de aluminio.

Amilosa Componente del almidón, la forma β la cual se utiliza como indicador específico de yodo.

Aminas Derivados del amoniaco al que se ha remplazado hidrógeno por uno o más grupos orgánicos.

Aminoácidos Ácidos carboxílicos orgánicos débiles que también contienen grupos amino básicos.

Amortiguador de aire Mecanismo que acelera el tiempo que tarda en equilibrarse el rayo en una balanza analítica mecánica. También se lo conoce como cilindro amortiguador.

Amperostato Instrumento que mantiene una corriente constante; se utiliza en valoraciones culombimétricas.

Análisis electrogravimétrico Rama del análisis gravimétrico en la que se mide la masa de especies que se depositan en un electrodo de una celda electroquímica.

Análisis gravimétrico Grupo de métodos analíticos en los que se determina la cantidad de analito con la medida de la masa de una sustancia pura contenida en el analito.

Analito Especie presente en una muestra de la cual se busca información analítica.

Analizador electrotérmico Cualesquiera de los distintos dispositivos que forman un gas atomizado que contiene un analito en la trayectoria de luz de un instrumento mediante calentamiento eléctrico. Se emplea en medidas de absorción o de fluorescencia atómicas.

Ancho de banda Suele ser el intervalo de longitudes de onda o de frecuencias de un pico del espectro de absorción o emisión a la mitad de la altura del pico; el intervalo pasa por un separador de banda [es el intervalo de longitudes de onda que se transmiten por un filtro].

Ancho de banda efectivo Véase *ancho de banda.*

Anhidrona® Nombre comercial del perclorato de magnesio, un agente desecante.

Ánodo Electrodo de una celda electroquímica en el que se lleva a cabo la oxidación.

Aproximaciones sucesivas Procedimiento para resolver ecuaciones de orden superior mediante estimaciones aproximadas de la cantidad que se busca.

Área de superficie específica Proporción entre el área de superficie de un sólido y su masa.

Aspirador Dispositivo para succionar fluidos a través de un medio.

Atenuación En espectroscopia de absorción, es un decremento en la potencia de un haz de energía radiante.

Atomización Proceso por el cual se genera un gas de átomos al aplicar energía a una muestra.

Autoabsorción Proceso en el cual las moléculas de analito absorben la radiación emitida por otras moléculas de analito.

Autocatálisis Situación en la que el producto de una reacción cataliza a la reacción misma.

Autoprotólisis Proceso de autodisociación en el que las moléculas de una sustancia reaccionan para dar un par de iones.

B

Balanza analítica Instrumento que se emplea para hacer determinaciones exactas de masa.

Balanza auxiliar Término genérico aplicado a una balanza que es menos sensible pero más resistente que una balanza analítica; también se refiere a una *balanza de laboratorio.*

Balanza de brazos iguales Balanza analítica equipada con un rayo que sostiene dos platillos equidistantes del fulcro, uno para la carga y el otro para colocar una masa igual de pesos conocidos.

Balanza de laboratorio Sinónimo de *balanza auxiliar.*

Balanza de triple haz Balanza de laboratorio duradera que se emplea para pesar cantidades aproximadas.

Balanza de platillo único Balanza de brazos desiguales donde el platillo y los pesos están en un lado del fulcro, y un amortiguador de aire del otro lado; la operación de pesada implica eliminar los pesos estándares en una cantidad igual a la de la masa del objeto que se coloca en el platillo.

Balanza electrónica Balanza en la que un campo electromagnético sostiene el platillo y su contenido; la corriente necesaria para restablecer la carga del platillo a su posición original es proporcional a la masa que hay sobre éste.

Balanza microanalítica Balanza analítica con una capacidad de 1 a 3 g y una precisión de 0.001 mg.

Balanza semimicroanalítica Balanza con una capacidad de unos 30 g y una precisión de 0.01 mg.

β-amilosa Componente del almidón que se utiliza como indicador específico para yodo.

Banda En una situación ideal, es una distribución gaussiana de (1) longitudes de onda contiguas que se encuentran en espectroscopia y (2) de la cantidad de un compuesto que sale de un cromatógrafo o de una columna electroforética.

Bandas cromatográficas Distribución (idealmente gaussiana) de la concentración de las especies eluidas alrededor de un valor central; el resultado de las variaciones temporales de una especie de analito es inherente a la fase móvil.

Bandas de fluorescencia Grupos de líneas de fluorescencia que proceden del mismo estado electrónico excitado.

Bases Especies que son capaces de aceptar protones de otras especies que los donan (ácidos).

Borboteo Ebullición repentina y a veces violenta de un líquido debido a un sobrecalentamiento local.

Borde de cuchilla Contacto casi carente de fricción entre los componentes móviles de una balanza analítica mecánica.

Bucle de muestra Tipo de inyector de muestra.

Burbujeo Eliminación de un gas disuelto no deseado por burbujeo de un gas inerte.

Bureta Cilindro graduado con el que se pueden dispensar volúmenes exactos conocidos.



C

Caída de voltaje *IR* Caída de potencial a través de una celda debido a la resistencia que hay al flujo de carga. También se lo conoce como *potencial óhmico.*

Calcinación Proceso mediante el cual un material orgánico se quema en presencia de aire.

Calcinación vía húmeda Empleo de reactivos oxidantes fuertes líquidos para descomponer la materia orgánica de una muestra.

Calcinación vía seca Eliminación de materia orgánica de una muestra por calentamiento directo en aire.

Calomelanos Compuesto cuya fórmula es Hg_2Cl_2.

Capacidad de tamponamiento Número de moles de ácido fuerte (o de base fuerte) necesario para modificar en 1.00 unidades el pH de 1.00 L de una disolución tampón.

Capa de adsorción primaria Capa de iones con carga en la superficie de un sólido; se genera por la atracción entre iones de la red del sólido e iones de carga opuesta presentes en la disolución.

Capa de contra-ión Región de disolución que rodea una partícula coloidal y en la que existe una cantidad suficiente de iones para equilibrar la carga en la superficie de la partícula.

Capa eléctrica doble Carga que existe en la superficie de una partícula coloidal y la capa de contra-ión de la disolución circundante que equilibra esta carga.

Cátodo Electrodo de una celda electroquímica en el que se realiza la reducción.

Celda Término que tiene varios significados. (1) En estadística se refiere a la combinación de datos contiguos mostrados en forma de histograma. (2) En electroquímica, a un dispositivo formado por un par de electrodos sumergidos en soluciones que tienen contacto eléctrico; los electrodos se conectan de manera externa por medio de un conductor metálico. (3) En espectroscopia es el recipiente que contiene la muestra por la que pasa un haz de luz de un instrumento óptico. (4) En una balanza electrónica es un sistema de restricción que asegura la alineación del platillo.

Celda electrolítica Se necesita una fuente externa de energía para impulsar la reacción de la celda. Compárese con *celda galvánica*.

Celda electroquímica Dispositivo que consta de dos o tres electrodos, cada uno de los cuales está en contacto con una disolución electrolítica. Los electrolitos suelen estar en contacto eléctrico a través de un *puente salino*; los electrodos se conectan por medio de un metal conductor externo.

Celda fotoconductora Detector de la radiación electromagnética cuya conductividad eléctrica aumenta con la intensidad de la radiación incidente.

Celda galvánica Celda electroquímica que suministra energía durante su funcionamiento. Sinónimo de *celda voltaica*.

Celda irreversible Celda electroquímica en que la reacción química como celda galvánica es diferente de la que se produce al invertir la corriente.

Celda reversible Celda electroquímica en la que el proceso de oxidorreducción se invierte cuando cambia en sentido contrario la corriente.

Celda voltaica Sinónimo de *celda galvánica*.

Celdas sin unión líquida Celdas electroquímicas en las que ambos electrodos están sumergidos en una disolución electrolítica común.

Cifras significativas convencionales Sistema en el que se informa al lector de la fiabilidad de los datos numéricos. Por lo general, todos los dígitos que se conocen con certeza, más el primer dígito incierto, son significativos.

Coagulación Proceso por el cual las partículas de tamaño coloidal forman agregados más grandes o coágulos.

Coeficiente de actividad medio Coeficiente de actividad de un compuesto iónico medido experimentalmente. No es posible determinar el coeficiente de actividad medio en los valores individuales de cada uno de los participantes.

Coeficiente de actividad, γ_X Cantidad sin unidades cuyo valor numérico depende de la fuerza iónica de una disolución. La actividad de una especie es igual al producto de su concentración de equilibrio y su coeficiente de actividad.

Coeficiente de difusión (polarográfico, D; cromatográfico, D_M) Medida de la movilidad de una especie en unidades de cm^2/s.

Coeficiente de reparto Constante de equilibrio de la distribución de un soluto entre dos fases líquidas no miscibles. Véase *constante de distribución*.

Coeficiente de selectividad, $k_{A,B}$ El coeficiente de selectividad de un electrodo específico para iones es una medida de la respuesta relativa del electrodo a los iones A y B.

Coeficiente de variación (CV) Desviación estándar relativa, expresada como porcentaje.

Colas Condición no ideal donde las últimas porciones de una señal cromatográfica salen prolongadas.

Colorímetro Instrumento óptico para medir la radiación electromagnética en la región visible del espectro.

Colorímetro fotoeléctrico Fotómetro que responde a la radiación visible.

Columna capilar Columna cromatográfica de diámetro pequeño para GLC que se fabrica de metal, vidrio o sílice fundida. La fase estacionaria es un delgado recubrimiento de líquido en la pared interna del tubo.

Columna de supresión de eluyente En cromatografía iónica, una columna que va en dirección de la columna analítica donde los eluyentes iónicos son transformados en especies no conductoras mientras que los iones de analito no sufren cambio alguno.

Columna tubular abierta Columna capilar de vidrio de sílice fundida empleada en cromatografía de gases. Las paredes del tubo están recubiertas de una delgada capa de la fase estacionaria.

Columna tubular abierta de sílice fundida Columna cromatográfica de gases de pared recubierta fabricada de sílice pura.

Complejos de transferencia de carga Complejos compuestos de un grupo dador y otro aceptor de electrones. El proceso de absorción de radiación que experimentan estos complejos implica la transferencia de electrones del dador al aceptor.

Compuestos de coordinación Especies formadas entre iones metálicos y grupos dadores de pares electrónicos. El producto puede ser aniónico, neutro o catiónico.

Compuestos químicos de calidad reactivo Reactivos de alta pureza que satisfacen los estándares del Reagent Chemical Committee de la American Chemical Society.

Conducción de electricidad Movimiento de carga por iones en disolución, por reacción electroquímica en la superficie de los electrodos y por movimiento de electrones en metales.

Constante de disociación ácida (K_a) Constante de equilibrio para la reacción de disociación de un ácido débil.

Constante de disociación básica (K_b) Constante de equilibrio de la reacción de una base débil con agua.

Constante de distribución Proporción de las concentraciones molares de equilibrio de un analito entre dos disolventes no miscibles.

Constante de equilibrio basada en concentración, K' Constante de equilibrio que se basa en las concentraciones molares de equilibrio. El valor numérico de K' depende de la fuerza iónica del medio.

Constante del producto de solubilidad, K_{ps} Constante numérica que describe el equilibrio en una disolución saturada de una sal iónica de escasa solubilidad.

Constante termodinámica de equilibrio, K Constante de equilibrio expresada en términos de las actividades de todos los reactivos y productos.

Contra-electrodo Electrodo que, junto con el electrodo de trabajo, forma el circuito de electrólisis en una celda de tres electrodos.

Convección Transporte de una especie en un medio líquido o gaseoso por movimiento suave, por agitación mecánica o por gradientes de temperatura.

Convenio de Estocolmo Conjunto de convenios que relacionan las celdas electroquímicas y sus potenciales. También se lo conoce como *convenio de la IUPAC* (siglas en inglés de Unión Internacional de Química Pura y Aplicada).

Convenio de la IUPAC Conjunto de definiciones que relacionan las celdas electroquímicas con sus potenciales. También se lo conoce como el *convenio de Estocolmo*.

Convertidor de corriente a voltaje Dispositivo para convertir una corriente eléctrica en un voltaje que es proporcional a la corriente.

Coprecipitación Precipitación de un sólido que arrastra consigo especies que en otras circunstancias son solubles y son arrastradas dentro del sólido o en su superficie mientras éste precipita.

Corriente, i Cantidad de carga eléctrica en amperios A que pasa a través de un circuito eléctrico por unidad de tiempo.

Corriente de difusión, i_d Corriente límite en voltametría cuando la difusión es la principal forma de transferencia de masa.

Corriente faradaica Corriente eléctrica producida por procesos de oxidación-reducción en una celda electroquímica.

Corriente límite Meseta de corriente que se alcanza en voltametría cuando la proporción de masa transferida está en su máximo valor.

Corrientes oscuras (circuito fotoeléctrico) Aparición de pequeñas corrientes en un transductor fotométrico aunque no llegue una radiación.

Crisol de vidrio sinterizado Crisol de filtración equipado con un fondo de vidrio poroso; también se lo llama crisol de vidrio fritado.

Crisol Gooch Crisol de filtración hecho de porcelana; la filtración se hace a través de una estera de fibra de vidrio o de una capa de fibra de asbesto.

Cromatografía Término que se aplica a los métodos de separación que se basan en el reparto de las especies de analito entre una fase estacionaria y una móvil.

Cromatografía de elución Describe los procesos en los cuales los analitos se separan en una columna en virtud de sus distintos tiempos de retención en la columna.

Cromatografía de exclusión molecular Tipo de cromatografía en donde el empaquetamiento es un sólido finamente dividido que tiene un tamaño de poro uniforme. La separación se basa en el tamaño de las moléculas de analito.

Cromatografía de filtración en gel Tipo de cromatografía de exclusión molecular que utiliza un empaquetamiento hidrofílico. Se usa para separar especies polares.

Cromatografía de fluidos supercríticos Método de HPLC en el que se utiliza un fluido supercrítico como fase móvil.

Cromatografía de gases Métodos que utilizan una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria sólida o líquida.

Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) Cromatografía en columna en la cual la fase estacionaria se compone de pequeñas partículas y la fase móvil se introduce a través de las partículas mediante presión elevada.

Cromatografía de permeación en gel Tipo de cromatografía de exclusión molecular que emplea un empaque hidrófobo. Se utiliza para separar especies no polares.

Cromatografía de reparto Tipo de cromatografía que se basa en la distribución de solutos entre una fase móvil líquida y una fase estacionaria retenida en la superficie de un sólido.

Cromatografía de reparto en fase reversa Cromatografía de líquido-líquido que utiliza una fase estacionaria no polar y una fase líquida polar.

Cromatografía en columna Método cromatográfico en que la fase estacionaria está contenida en un tubo estrecho o en su superficie interna, y la fase móvil es forzada a través del tubo, donde ocurre la separación de los elementos.

Cromatografía en fase normal Tipo de separación por HPLC en la que se utiliza una fase estacionaria polar y una fase móvil no polar.

Cromatografía iónica Técnica de HPLC que se basa en el reparto de especies iónicas entre una fase líquida móvil y un polímero sólido que intercambia iones.

Cromatograma Gráfico de la señal de concentración de un analito en función del tiempo o del volumen de elución.

Cuantos Sinónimo de *fotones*.

Cubeta En espectroscopia de absorción, el recipiente que contiene al analito en el trayecto del haz de luz.

Culombímetro Dispositivo que mide la cantidad de carga. Los culombímetros electrónicos evalúan la integral de la curva de corriente-tiempo; los culombímetros químicos se basan en la magnitud de la reacción en una celda auxiliar.

Culombio, C Cantidad de carga que proporciona una corriente constante de un amperio en un segundo.

Cuña óptica Dispositivo empleado en espectroscopia óptica cuya transmisión disminuye linealmente con su longitud.

Curva con segmento lineal Curva de valoración en la que el punto final se obtiene de la interacción de las extrapolaciones lineales de los datos desde las regiones muy anticipadas hasta las que están más allá del punto de equivalencia. Son útiles para las reacciones que no son muy favorables para formar productos.

Curva de valoración derivada Gráfico del cambio en la cantidad medida por unidad de volumen en relación con volumen de valorante agregado. Una curva derivada muestra un máximo en el punto de inflexión de una curva de valoración convencional.

Curva normal de error Gráfico de una distribución gaussiana de la frecuencia de los resultados de errores aleatorios en una medida.

Curva sigmoidal En valoraciones una curva en forma de S que es común en los gráficos de la función p de un analito en relación con el volumen de reactivo.

D

Dalton Sinónimo de *unidad de masa atómica*.

Decantación Transferencia del líquido sobrenadante y las aguas de lavado desde un recipiente hacia un filtro sin alterar el sólido precipitado en el recipiente.

Decrepitación Proceso en el que un sólido cristalino se vuelve polvo cuando es calentado; esto se debe a la evaporación del agua ocluida.

Dehidrita® Nombre comercial del perclorato de magnesio, agente desecante.

Densidad Proporción entre la masa de un objeto y su volumen.

Densidad de corriente Corriente eléctrica por unidad de área de un electrodo (A/m^2).

Desactivación vibratoria Proceso muy eficiente en el que las moléculas excitadas se relajan hasta el nivel de vibración más bajo de un estado electrónico.

Desecador Recipiente que proporciona una atmósfera seca para almacenar muestras, crisoles y precipitados.

Desecantes Agentes secantes.

Deshidratación Pérdida de agua en un sólido.

Desplazamiento de Stokes Diferencias en las longitudes de onda de la radiación incidente y la radiación transmitida o dispersada.

Despolarizador de cátodo Sustancia que se reduce con más facilidad que el ion hidrógeno; se utiliza para evitar la codeposición de hidrógeno durante una electrólisis.

Desviación Diferencia existente entre una medida individual y el valor de la media (o mediana) para un conjunto de datos.

Desviación estándar absoluta Estimador de la precisión de un valor que se basa en la desviación entre cada uno de los elementos de un conjunto y la media de ese conjunto.

Desviación estándar de la muestra, s Estimador de precisión que se basa en las desviaciones de los datos individuales con respecto a la media, $\bar{x}$, de una muestra finita. También se la conoce como *desviación estándar*.

Desviación estándar de la población, σ Parámetro de precisión que, en principio, se basa en una población que contiene un número infinito de medidas.

Desviación estándar relativa (DER) Desviación estándar dividida entre el valor de la media de un conjunto de datos. Cuando la desviación estándar relativa se expresa como porcentaje, se la conoce como *coeficiente de variación*.

Desviación estándar, s o σ Medida de la cercanía de los datos de medidas repetidas alrededor de la media.

Desviaciones instrumentales de la ley de Beer Desviaciones de la relación lineal entre la absorbancia y la concentración, y que se atribuyen al instrumento de medida.

Desviaciones químicas según la ley de Beer Desviación de esta ley causada por asociación o disociación de las especies absorbentes o por reacción con el disolvente, lo que genera un producto que absorbe de diferente manera que el analito.

Detector Dispositivo que responde a cierta característica del sistema que está sujeto a observación y convierte esa respuesta en una señal susceptible de medirse.

Detector de conductividad térmica Detector empleado en cromatografía de gases que depende de la medida de conductividad térmica del eluyente de la columna.

Detector de diodos Microcircuito de silicio en el que caben numerosos fotodiodos; permite obtener simultáneamente datos de regiones espectrales completas.

Detector de fotoionización Detector cromatográfico que emplea radiación ultravioleta intensa para ionizar especies de analito. Las corrientes generadas, que se amplifican y registran, son proporcionales a la concentración del analito.

Detector de fotones Término genérico para describir los transductores que convierten una señal óptica en una eléctrica.

Detector de ionización de llama (FID) Detector para cromatografía de gases que se basa en la captura de los iones producidos durante la pirólisis de analitos orgánicos en una flama.

Detector neumático Detector de calor que se basa en los cambios en la presión que ejerce un gas sobre un diafragma flexible.

Detector de conductividad Detector de especies cargadas; se utiliza en cromatografía iónica.

Detector térmico Detector de infrarrojo que produce calor como consecuencia de la absorción de radiación.

Detector termoiónico (DTO) Detector para cromatografía de gases semejante a un detector de ionización de llama; es particularmente sensible a los analitos que contienen nitrógeno o fósforo.

Detención del rayo Mecanismo que libera el rayo de la superficie que lo soporta cuando una balanza analítica no se utiliza o se efectúa el cambio de carga.

Determinación blanco Proceso en que se efectúan todos los pasos de un análisis sin la muestra. Se utiliza para detectar y compensar los errores sistemáticos en un análisis.

Determinación cinética Método analítico que se basa en la relación que hay entre la cinética de una reacción y la concentración del analito.

Difeniltiocarbazida Reactivo quelatante también conocido como *ditizona*. Los aductos con cationes son muy poco solubles en agua pero se pueden extraer con facilidad utilizando disolventes orgánicos.

Difusión Migración de especies en una disolución desde una región de concentración alta hasta una más diluida.

Digestión Procedimiento para mantener sin agitar una mezcla de precipitado recién formado y la disolución de la cual se formó a temperaturas por debajo de la de ebullición. Esto conduce a aumentar la pureza y mejorar el tamaño de partícula.

Dimetilglioxima Reactivo precipitante específico para el níquel(II). Su fórmula es $CH_3(C{=}NOH)_2CH_3$.

Dinodo Electrodo intermedio en un tubo fotomultiplicador.

Diodo de unión *pn* Unión entre regiones ricas en electrones y deficientes en electrones de un semiconductor; deja pasar corriente sólo en una dirección.

Disociación Separación de iones o moléculas de una sustancia; suele generar dos entidades más simples.

Disolución patrón Disolución en la cual se conoce la concentración de un soluto con mucha fiabilidad.

Disoluciones tampón Disoluciones que tienden a resistir los cambios en el pH como consecuencia de una dilución o al añadir pequeñas cantidades de ácidos o bases.

Disolventes diferenciadores Disolventes en los que se acentúan las diferencias en la fortaleza de solutos ácidos o básicos. Compárese con los *disolventes niveladores*.

Disolventes niveladores Disolventes en los que tiende a igualarse la fortaleza de solutos ácidos o básicos.

Dispersión, w, de los datos Estimado de precisión; sinónimo de *intervalo*.

Dispositivo de carga acoplada (DCA) Mecanismo detector bidimensional sólido que se utiliza para espectroscopia y formación de imaginación.

Dispositivo de inyección de carga (DIC) Mecanismo fotodetector sólido que se utiliza en espectroscopia.

Distribución gaussiana Distribución teórica en forma de campana de los resultados obtenidos de mediciones repetidas en las que influyen los errores aleatorios.

Ditizona Sinónimo de *difeniltiocarbazida*.

Divisor de voltaje Mecanismo que proporciona voltajes que abarcan desde cero hasta el máximo de la fuente de alimentación.

Divisor del rayo Dispositivo que sirve para dividir la radiación de un monocromador de modo que una parte pasa a través de la muestra y la otra del blanco.

Dopado Introducción intencionada de trazas de elementos de los grupos III o V para aumentar las propiedades semiconductoras de un cristal de silicio o de germanio.

Drierita® Nombre comercial para el sulfato de calcio, agente secante.

E

Ecuación de balance de carga Expresión que relaciona las concentraciones de aniones y cationes de acuerdo con la neutralidad de carga que hay en una disolución dada.

Ecuación de balance de masa Expresión que relaciona la concentración de equilibrio de varias especies presentes en una disolución y la concentración analítica de los distintos solutos.

Ecuación de Debye-Hückel Expresión para calcular los coeficientes de actividad en un medio con fuerza iónica menor que 0.1.

Ecuación de Henderson-Hasselbalch Expresión que emplean los bioquímicos para calcular el pH de una disolución tampón: $pH = pK_a + \log(c_{NaA}/c_{HA})$, donde pK_a es el logaritmo negativo de la constante de disociación del ácido y c_{NaA} y c_{HA} son las concentraciones molares de los componentes de la disolución tampón.

Ecuación de Nernst Expresión matemática que relaciona el potencial de un electrodo con una función logarítmica de las especies en disolución a las que se debe potencial generado.

EDTA Abreviatura del *ácido etilendiaminotetraacético*, agente quelatante muy utilizado en las valoraciones de formación de complejos. Su fórmula es $(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$.

Efecto de acción de la masa Cambio en la posición de equilibrio por la adición o eliminación de un participante en el equilibrio.

Efecto del electrolito Dependencia del valor numérico de las constantes de equilibrio con respecto a la fuerza iónica de la disolución.

Efecto del filtro interno Fenómeno que genera curvas de calibrado de fluorescencia no lineales debido a la absorción excesiva del rayo incidente o del transmitido.

Efecto del ion común Desplazamiento en la posición de equilibrio debido a la adición de un ion participante.

Efecto Tyndall Dispersión de la radiación por partículas de una disolución o un gas que tienen dimensiones coloidales.

Eficiencia de corriente Medida de la eficiencia de una cantidad de electricidad para efectuar una cantidad equivalente de cambio químico en un analito.

Eficiencia de la columna Medida del grado de ensanchamiento de una banda cromatográfica; se suele expresar en términos de la altura H de los platos o del número N de platos teóricos. En la medida en que la distribución del analito dentro de la banda es gaussiana, la altura de los platos viene dada por la varianza σ^2 dividida entre la longitud L de la columna de empacado.

Electrodo Conductor en cuya superficie se realiza la transferencia de electrones hacia o desde la disolución en que está sumergido.

Electrodo de calomelanos Electrodo de referencia versátil basado en la semirreacción $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$.

Electrodo de calomelanos saturado (ECS) Electrodo de referencia que se puede representar como $Hg|Hg_2Cl_2(sat), KCl(sat)||$. Su semirreacción es

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$$

Electrodo de gases Electrodo cuyo funcionamiento implica formar o consumir un gas.

Electrodo gotero de mercurio Electrodo en el que el mercurio se hace pasar a través de un capilar para formar gotas regulares de mercurio.

Electrodo de primera especie Electrodo metálico cuyo potencial es proporcional al logaritmo de la concentración (en sentido estricto, la actividad) de un catión (o proporción de cationes) originado a partir del metal del electrodo.

Electrodo de segunda especie Electrodo metálico cuya respuesta es proporcional al logaritmo de la concentración (estrictamente, la actividad) de un anión que forma una especie muy poco soluble o complejos estables con un catión (o proporción de cationes) originado a partir del metal del electrodo.

Electrodo de membrana Electrodo indicador cuya respuesta es debida a un proceso de intercambio iónico en cada lado de una membrana muy fina.

Electrodo de membrana cristalina Electrodos en los que el elemento sensor es un sólido cristalino que responde selectivamente a la actividad de un analito iónico.

Electrodo de plata-cloruro de plata Electrodo de referencia de uso amplio, que se puede representar como $Ag|AgCl(s), KCl(xM)||$. La semirreacción del electrodo es

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(xM)$$

Electrodo de referencia Electrodo del que se conoce su potencial respecto del electrodo patrón de hidrógeno, y frente al cual se pueden medir los potenciales de electrodo no conocidos. Un potencial de electrodo de referencia es totalmente independiente de la concentración del analito.

Electrodo de vidrio Electrodo en el que se desarrolla un potencial a través de una membrana de vidrio que proporciona una medida del pH de la disolución en que está sumergido el electrodo.

Electrodo indicador Electrodo cuyo potencial se relaciona con la actividad de una o más de las especies que están en contacto con él.

Electrodo normal de hidrógeno (SHE) Sinónimo de *electrodo estándar de hidrógeno*.

Electrodo estándar de hidrógeno (EEH) Electrodo de gas que consiste en un electrodo de platino platinado sumergido en una disolución que tiene una actividad de iones hidrógeno de 1.00 y se mantiene saturado con hidrógeno a una presión de 1.00 atm. A su potencial se le asigna el valor de 0.000 V a todas las temperaturas.

Electrodo redox Electrodo inerte que responde al potencial de electrodo del sistema.

Electroforesis Método de separación que se basa en las diferentes velocidades con que migran especies cargadas en un campo eléctrico.

Electroforesis capilar Electroforesis de alta resolución y muy rápida que se realiza en tubos capilares.

Electrolitos Especies de soluto cuyas disoluciones acuosas conducen electricidad.

Electrolitos débiles Solutos que no se disocian por completo en iones en un disolvente particular.

Electrolitos fuertes Solutos que se disocian completamente en iones en un disolvente particular.

Elución isocrática Elución con un solo tipo de disolvente.

Elución en gradiente Modificación sistemática de la composición de la fase móvil en la cromatografía de líquidos para optimizar la resolución cromatográfica de los componentes de una mezcla.

Eluyente Fase móvil que se emplea en cromatografía para transportar solutos a través de una fase estacionaria.

Emisor de Nernst Fuente de radiación infrarroja que consta de un cilindro de óxidos de zirconio e itrio calentados a una temperatura elevada mediante el paso de una corriente eléctrica.

Ensayo Proceso por el cual se determina la cantidad del material en una muestra dada; es el material indicado por su nombre.

Equilibrio químico Estado dinámico en el que las velocidades de los procesos directo e inverso son idénticas. Un sistema que está en equilibrio no se apartará espontáneamente de esta condición.

Equivalente Para una reacción de oxidación-reducción, es el peso de una especie que puede donar o aceptar 1 mol de electrones. Para una reacción ácido-base, el peso de una especie que puede donar o aceptar 1 mol de protones.

Equivalente de cambio químico Masa de una especie que directa o indirectamente equivale a un faraday (6.02×10^{23} electrones).

Error Diferencia entre una medida experimental y su valor aceptado.

Error absoluto Medida exacta que se basa en la diferencia numérica entre una medida experimental y su valor verdadero (o aceptado).

Error ácido Tendencia anómala que tiene un electrodo de vidrio al registrar un pH elevado en un medio muy ácido.

Error alcalino Tendencia de muchos electrodos de vidrio de dar una respuesta anómala de pH bajo en disoluciones básicas que contienen iones de metales alcalinos.

Error aleatorio Incertidumbre debida a la operación de pequeñas variables no controladas que son inevitables cuando los sistemas de medida se utilizan en y más allá de sus límites.

Error bruto Error ocasional no aleatorio y tampoco sistemático, que conduce a un resultado disparado dudoso.

Error constante Error sistemático que es independiente del tamaño de la muestra considerada para el análisis. El efecto que tiene sobre los resultados de un análisis aumenta conforme disminuye el tamaño de la muestra.

Error del carbonato Error sistemático debido a la absorción de dióxido de carbono por disoluciones patrón de bases que se utilizan para valorar ácidos débiles.

Error determinado Tipo de error que, al menos en principio, tiene una causa aparente. Es sinónimo de *error sistemático*.

Error de valoración Diferencia entre el volumen de valorante necesario para alcanzar un punto final en una valoración y el volumen teórico de valorante para el punto de equivalencia.

Error estándar de la media, σ_m o s_m Desviación estándar dividida entre la *raíz* cuadrada del número de medidas en el conjunto.

Error indeterminado Sinónimo de *error aleatorio*.

Error proporcional Error cuya magnitud aumenta conforme crece el tamaño de la muestra.

Error relativo Error en una medida dividido entre el valor verdadero (o aceptado) para la medida. A menudo se expresa como porcentaje.

Error sistemático Errores que tienen un origen conocido, alteran las medidas en una y sólo una forma y, en principio, pueden ser explicados. También se denomina *error determinado* o *sesgo*.

Especificidad Se refiere a los métodos o reactivos que responden o reaccionan con uno y sólo un analito.

Espectro continuo Radiación que se compone de una banda amplia de longitudes de onda en oposición a las líneas discretas. Los sólidos incandescentes proporcionan una salida continua (*radiación de cuerpo negro*) en las regiones visible e IR; las lámparas de deuterio y las de hidrógeno producen espectros continuos en la región ultravioleta.

Espectro de absorción Gráfico de absorbancia en función de la longitud de onda o de la frecuencia.

Espectro de banda Espectro molecular formado por una o más regiones de longitud de onda que tiene muchos componentes espectrales muy juntos debido a las transiciones de rotación y vibración.

Espectro de emisión Conjunto de líneas espectrales o bandas que se observan cuando las especies en estado excitado se relajan liberando el exceso de energía como radiación electromagnética.

Espectro de excitación En espectroscopia de fluorescencia, un gráfico de intensidad de fluorescencia en función de la longitud de onda de excitación.

Espectro de fluorescencia Gráfico de intensidad de fluorescencia frente a longitud de onda en el que se ha mantenido constante la longitud de onda de excitación.

Espectro electromagnético Gráfico de la potencia o intensidad de la radiación electromagnética en función de la longitud de onda o de la frecuencia.

Espectrofluorímetro Instrumento que está equipado con un monocromador para dispersar, aislar y determinar la intensidad de la radiación fluorescente. Algunos tienen también un segundo monocromador para mayor control de la longitud de onda de la radiación de excitación.

Espectrofotómetro Espectrómetro diseñado para la medida de absorción de radiación ultravioleta, visible e infrarroja. El instrumento tiene una fuente de radiación, un monocromador y un mecanismo eléctrico para medir la intensidad de radiación.

Espectrógrafo Instrumento óptico que está equipado con un elemento dispersante, tal como un prisma o una rejilla de difracción, que permite que un intervalo de longitudes de onda golpee un detector espacialmente selectivo, como un diodo o una placa fotográfica.

Espectrometría de masas Método que se basa en formar iones en la fase gaseosa y separarlos según la proporción entre masa y carga.

Espectrómetro Instrumento equipado con un monocromador o un policromador, un fotodetector y una lectura electrónica para mostrar un número que es proporcional a la intensidad de la banda espectral aislada.

Espectrómetro de transformada de Fourier Espectrómetro en el que se utilizan un interferómetro y una transformada de Fourier para obtener un espectro.

Espectros Gráficos de intensidad de absorbancia, transmitancia o emisión en función de longitud de onda, frecuencia o número de onda.

Espectroscopia Término general empleado para describir técnicas que se basan en la medida de absorción, emisión o fluorescencia de la radiación electromagnética.

Espectroscopia de absorción atómica Método analítico basado en la absorción de luz que experimenta una mezcla gaseosa de átomos que se forman en una llama, horno o en una celda de vapor frío.

Espectroscopia de emisión atómica Método analítico que se apoya en la emisión de luz que experimentan los átomos excitados en una llama, un horno, un plasma inductivamente acoplado o un arco eléctrico o una chispa.

Espectroscopia de emisión de llama o flama Uno de los métodos que utilizan una llama para hacer que un analito atomizado emita su espectro de emisión característico. También se lo conoce con el nombre de fotometría de llama.

Espectroscopia de fluorescencia atómica Método analítico que se basa en la radiación fluorescente producida al excitar un vapor atómico por medio de un haz de radiación electromagnética.

Espectroscopia de plasma de CD (DCP) Método que utiliza plasma de argón eléctricamente inducido para obtener los espectros de emisión de las especies de analito.

Espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP) Método en el que se emplea un plasma de argón, formado por absorción de radiación de radiofrecuencia, a fin de atomizar una muestra para espectroscopia de emisión atómica.

Espectroscopio Instrumento óptico semejante a un espectrómetro, salvo que se emplea una lente móvil en lugar de un detector electrónico, que permite hacer una detección visual de las líneas espectrales.

Estado fundamental Estado de energía más bajo de un átomo o molécula.

Estándares de referencia Materiales complejos que se han analizado exhaustivamente. El National Institute of Standards and Technology es la fuente primaria de estos estándares.

Estequiometría Se refiere a las proporciones en que se combinan cantidades molares de las especies que participan en una reacción química.

Estribo Conexión entre el rayo de una balanza mecánica y su platillo (o platillos).

Exactitud Diferencia numérica entre un resultado analítico y su valor verdadero o aceptado para la cantidad medida: esta concordancia se mide en términos de error.

Excitación Promoción de un átomo, ion o molécula a un estado de mayor energía.

Expresión de la constante de equilibrio Enunciado algebraico que describe la relación entre las actividades de las especies partícipes en una reacción química.

F

Factor de retención, k Término empleado para describir la migración de una especie a través de una columna cromatográfica. Su valor numérico viene dado por $k = (t_R - t_M)/t_M$, donde t_R es el tiempo de retención para un pico y t_M es el tiempo muerto; también denominado *factor de capacidad*.

Factor de selectividad, α En cromatografía, $\alpha = K_B/K_A$, donde K_B es la constante de distribución de una especie retenida con menos fuerza y K_A es la constante de una especie retenida con más fuerza.

Factor gravimétrico (FG) Proporción estequiométrica entre el analito y el sólido pesado en un análisis gravimétrico.

Faraday, F Cantidad de electricidad asociada a 6.022×10^{23} electrones.

Fase estacionaria En cromatografía, un sólido o líquido inmovilizado sobre el cual se reparte la especie de analito durante el paso de una fase móvil.

Fase estacionaria entrecruzada Fase estacionaria de polímero en una columna cromatográfica en la que se enlazan diversas hebras del polímero por medio de enlaces covalentes, con lo que se genera una fase más estable.

Fase móvil En cromatografía, un líquido o gas que transporta los analitos a través de una fase estacionaria sólida o líquida.

Ferroína Nombre común del complejo de 1,10-fenantrolina-hierro(II), un indicador redox muy versátil. Su fórmula es $(C_{12}H_8N_2)_3Fe^{2+}$.

Filtro de absorción Medio coloreado (por lo común de vidrio) que transmite una banda relativamente estrecha del espectro visible.

Filtro de interferencia Filtro óptico que proporciona anchos de banda estrechos gracias a una interferencia constructiva.

Flotación Desplazamiento del medio (casi siempre aire) que ejerce un objeto de forma que produce una pérdida aparente de masa; una fuente significativa de error debido a las diferencias de densidad del objeto y de los estándares de comparación (pesos).

Fluido supercrítico Sustancia que se mantiene por encima de su temperatura crítica. Sus propiedades son intermedias entre las de un líquido y las de un gas.

Flujo electroosmótico Flujo neto del volumen de líquido al aplicar un campo eléctrico.

Flujo laminar Flujo en una región cercana a la superficie de un sólido donde se deslizan entre sí capas paralelas de líquido.

Fluorescencia Radiación producida por un átomo o una molécula que han sido excitados por medio de fotones a un singlete excitado.

Fluorescencia molecular Proceso por medio del cual un singlete de electrones de moléculas en estado excitado regresa a un estado cuántico más bajo; la energía generada se emite como radiación electromagnética.

Fluorescencia por resonancia Emisión de fluorescencia en una longitud de onda idéntica a la de la longitud de onda de excitación.

Fluorímetro Instrumento de filtro para hacer medidas cuantitativas de fluorescencia.

Formación de un complejo Proceso por el cual una especie con uno o más pares de electrones no compartidos forma enlaces coordinados con iones metálicos.

Formación de un cristal mixto Tipo de coprecipitación que se observa en los precipitados cristalinos donde algunos iones del cristal de analito se reemplazan por iones que no vienen de éste.

Formalidad, F Número de masas fórmula de soluto contenido en cada litro de disolución. Sinónimo de *molaridad analítica*.

Forma susceptible de ser pesada En análisis gravimétrico, la especie obtenida cuya masa es proporcional a la cantidad de analito en la muestra.

Fórmula empírica Combinación más simple de números enteros de átomos de una molécula.

Fórmula molecular Fórmula que incluye información estructural además del número e identidad de los átomos de una molécula.

Fosforescencia Emisión de luz desde un estado de triplete excitado. La fosforescencia es más lenta que la fluorescencia y puede durar varios minutos.

Fotodescomposición Formación de nuevas especies a partir de moléculas excitadas por medio de radiación; una de las formas diversas en que se disipa la energía de excitación.

Fotodiodo (1) Tubo al vacío que consta de un filamento anódico y una superficie fotosensible que produce un electrón por cada fotón absorbido en la superficie. (2) Semiconductor de silicio con polarización inversa que genera electrones y huecos cuando se irradia con radiación electromagnética. La corriente generada proporciona una medida del número de fotones por segundo que golpean ese dispositivo.

Fotodiodo de silicio Detector de fotones que se basa en un diodo de silicio de polarización inversa: al exponerse a la radiación se generan nuevos huecos y electrones, con lo que aumenta su conductancia.

Fotoelectrón Electrón liberado por la absorción de un fotón que golpea en una superficie fotoemisora.

Fotómetro Instrumento para medir absorbancia que está equipado con un filtro para seleccionar la longitud de onda y un detector de fotones.

Fotones Paquetes de energía de la radiación electromagnética; también se conocen como *cuantos*.

Fototubo Transductor que consta de un cátodo fotoemisor, un filamento anódico y una fuente de energía para mantener un potencial adecuado entre los electrodos.

Frecuencia, ν, de la radiación electromagnética Número de oscilaciones por segundo; tiene unidades de hertz (Hz), el cual se define como oscilación por segundo.

Fuente continua Fuente que emite radiación de manera continua en tiempo.

Fuente continua, espectroscopia de absorción Fuentes que emiten un continuo de longitudes de onda; entre éstas figuran las lámparas de filamento de tungsteno o las de deuterio.

Fuente de líneas En espectroscopia de absorción atómica, una fuente de radiación que emite líneas atómicas definidas características de los átomos del analito.

Fuerza iónica, μ Propiedad de una disolución que depende de la concentración total de iones en la disolución y de la carga que lleva cada uno de ellos. Es decir, $\mu = \frac{1}{2}\Sigma c_i Z_i^2$, donde c_i es la concentración molar de cada ion y Z_i es su carga.

Función p Expresión de la concentración de una especie de soluto como su logaritmo negativo. El uso de la función p sirve para expresar un intervalo enorme de concentración en números relativamente pequeños.

G

Galvanostato Sinónimo de *amperostato*.

Gas portador Fase móvil de una cromatografía de gas-líquido.

GC-MS Técnica combinada en la que se utiliza un espectrómetro de masas como detector para la cromatografía de gases.

Gendarme de hule Tubo corto de hule que tiene dobleces en un extremo, se utiliza para desalojar partículas de precipitado adheridas en las paredes de un vaso.

Grados de libertad Número de miembros de una muestra estadística que proporciona una medida independiente de la precisión del conjunto.

Gravedad específica, gr esp Proporción de la densidad de una sustancia con respecto a la del agua a una temperatura específica (que suele ser de 4 °C).

Grupo de ácido sulfónico $—RSO_3H$.

H

HCl de ebullición constante Disolución de ácido clorhídrico con una concentración constante que depende de la presión atmosférica.

8-Hidroxiquinoleína Reactivo quelatante versátil; se utiliza en análisis gravimétrico, análisis volumétrico, como reactivo protector en espectroscopia atómica y como reactivo de extracción. También se lo conoce como *oxina*. Su fórmula es HOC_9H_6N.

Hipótesis nula Afirmación de que una característica de una población única es igual a algún valor especificado, o que dos o más poblaciones características son idénticas.

Histograma Gráfico de barras en el que los resultados de medidas repetidas se agrupan por intervalos de magnitud a lo largo del eje horizontal, y por frecuencia, en el eje vertical.

Horno de mufla Horno de servicio pesado, capaz de mantener temperaturas superiores a los 1100 °C.

I

Indicador específico Especie que reacciona con una especie particular en una valoración de oxidación-reducción.

Indicadores azo Grupo de indicadores ácido-base que tienen en común la estructura R—N═N—R'.

Índice de refracción Proporción entre la velocidad de radiación electromagnética en el vacío y la velocidad en algún otro medio.

Instrumento de doble haz Instrumento óptico diseñado para no tener que alternar manualmente las disoluciones del analito y del blanco en la trayectoria del rayo. Un divisor del rayo reparte la radiación como un doble haz en el espacio del espectrómetro, un interruptor giratorio dirige el rayo en un doble haz alternando entre el blanco y el analito en el tiempo del instrumento.

Instrumentos de un haz Instrumentos fotométricos en los que el operador debe alternar la muestra y el blanco en un solo trayecto del rayo.

Instrumentos ópticos Término amplio para los instrumentos que miden absorción, emisión o fluorescencia de la radiación ultravioleta, visible e infrarroja por especies de analito.

Interferencia constructiva Aumento en la amplitud de una onda en las regiones en donde dos o más frentes de onda están en fase entre sí.

Interferencia destructiva Disminución en la amplitud de ondas como consecuencia de la superposición de dos o más frentes de onda que no están en fase entre sí.

Interferencias Especies que influyen en la señal en que se basa un análisis.

Interferómetro Dispositivo no dispersor con el que se obtiene información espectral a través de interferencias constructiva y destructiva. Se utiliza en los instrumentos de *IR* de transformadas de Fourier.

Interruptor giratorio (chopper) Dispositivo mecánico que en forma alternada transmite y bloquea la radiación que proviene de una fuente.

Intervalo de confianza Límites definidos para el valor experimental dentro de los cuales, con una probabilidad dada, deberá encontrarse el valor verdadero.

Intervalo, *w*, de los datos Diferencia entre los valores extremos de un conjunto de datos; sinónimo de *dispersión*.

Inyección con parada de flujo En HPLC, la introducción de la muestra en la cabeza de la columna mientras se detiene temporalmente el flujo del disolvente.

Ion hidronio Protón hidratado cuyo símbolo es H_3O^+.

K

Kilogramo Unidad SI básica de la masa.

L

Lámpara de cátodo hueco Fuente empleada en espectroscopia de absorción atómica que emite líneas nítidas de un elemento o, a veces, de varios.

Lámpara de deuterio Fuente de radiación que proporciona un espectro continuo en la región ultravioleta del espectro. La radia-

ción proviene de aplicar unos 40 V a un par de electrodos dentro de una atmósfera de deuterio.

Lámpara de hidrógeno Fuente continua de radiación en la región ultravioleta cuya estructura es similar a la de la lámpara de deuterio.

Lámpara de tungsteno y halógeno Lámpara de tungsteno que contiene una pequeña cantidad de I_2 dentro de una cubierta de cuarzo que le permite funcionar a una temperatura elevada.

Levitación Cuando se aplica a las balanzas electrónicas es la suspensión del platillo de la balanza en el aire por medio de un campo magnético.

Ley de Beer Relación fundamental para la absorción de radiación por la materia; es decir, $A = abc$, donde A es la absorbencia, a la absortividad, b el trayecto del haz de radiación y c la concentración de las especies que absorben la radiación.

Ligando Molécula o ion que tienen por lo menos un par de electrones no compartidos para formar enlaces coordinados con cationes.

Límite de detección Cantidad mínima de analito que puede medir un método o sistema.

Límite de la ley de Debye-Hückel Forma simplificada de la ecuación de Debye-Hückel, que se aplica a soluciones en las que la fuerza iónica es menor que 0.01.

Límites de confianza Valores que definen el intervalo de confianza.

Línea de resonancia Longitud de onda de la radiación causante de la excitación, así como de la emisión fluorescente de un átomo.

Litro Decímetro cúbico.

Lluvia ácida Agua de lluvia que se ha vuelto ácida tras absorber los óxidos de nitrógeno y de azufre presentes en el aire y que se producen, en gran parte, como resultado de las actividades humanas.

Longitud de onda, de la radiación electromagnética Distancia entre máximos o mínimos sucesivos de una onda electromagnética.

Luminiscencia Radiación que procede de la excitación fotónica (fotoluminiscencia), química (quimioluminiscencia) o térmica (termoluminiscencia).

M

Macrobalanza Balanza analítica con capacidad de 160 a 200 g y una precisión de 0.1 mg.

Masa Medida invariable de la cantidad de materia en un objeto.

Masa molar, $\mathcal{M}$ Masa, en gramos, de un mol de una sustancia química.

Materiales de referencia estándar (MRE) Muestras de varios materiales en los cuales se conoce la concentración de una o más especies.

Matraz Kjeldahl Matraz de cuello largo empleado para digerir muestras con ácido sulfúrico concentrado caliente.

Matraz volumétrico Recipiente que contiene volúmenes precisos de disolución.

Matriz Medio que contiene un analito.

Matriz de la muestra Se refiere al medio que contiene al analito.

Máximos de corriente Elevaciones anómalas en la corriente de una celda polarográfica; se eliminan al introducir agentes que reducen la tensión superficial.

Media Sinónimo de *media aritmética* y *promedio*. Se utiliza para informar de lo que se considera el valor más representativo de un conjunto de medidas.

Media aritmética Sinónimo de *media* o *promedio* de un conjunto de números.

Media de la muestra, $\bar{x}$ La media de un conjunto finito de medidas.

Media de la población, μ Valor medio de un conjunto infinito de medidas. El valor verdadero de una cantidad que carece de error sistemático.

Mediana Valor central de un conjunto de medidas repetidas. Para un número impar de datos, existe un número igual de datos por encima y por debajo de la mediana. Para un número par de datos, la mediana es la media del par central.

Membrana microporosa Membrana hidrófoba cuyo tamaño de poro permite el paso de gases pero es impermeable a otras especies; es el elemento sensor de una sonda sensible a gases.

Menisco Superficie curva que muestra un líquido contenido en un recipiente.

Método de Dumas Método de análisis que se basa en la combustión de muestras orgánicas nitrogenadas por medio de CuO para convertir el nitrógeno en N_2, cuyo volumen se mide posteriormente.

Método de Kjeldahl Método de valoración para la determinación de nitrógeno en compuestos orgánicos donde el nitrógeno se convierte en amoniaco, que luego se destila y determina por medio de una valoración por neutralización.

Método de las adiciones estándar Método para determinar la concentración de un analito en una disolución. A la disolución de la muestra se le añaden pequeños incrementos conocidos del analito y las lecturas del instrumento se registran después de una o más adiciones. El método permite compensar las interferencias debidas a la matriz.

Método de mínimos cuadrados Método estadístico para ajustar una función matemática (como la de la ecuación de una línea recta) a un conjunto de datos experimentales minimizando la suma del cuadrado de las diferencias entre los puntos experimentales y los puntos predichos por la función matemática.

Métodos hifenados Métodos en los que se combinan dos o más tipos de instrumentos. El producto es un instrumento con mayor capacidad de resolución que el de uno solo.

Métodos de análisis por volatilización Variante del método gravimétrico que se basa en la pérdida de masa causada por calentamiento o calcinación.

Métodos de potencial controlado Métodos culombimétricos y electrogravimétricos que requieren una variación continua del potencial aplicado a la celda para mantener un potencial constante entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

Métodos electroanalíticos Conjunto grande de métodos que tienen en común medir una propiedad eléctrica del sistema relacionada con la cantidad de analito en la muestra.

Métodos espectrométricos Métodos que se basan en la absorción, emisión o fluorescencia de la radiación electromagnética que se relaciona con la cantidad de analito que existe en la muestra.

Métodos espectroquímicos Sinónimo de *métodos espectrométricos*.

Métodos potenciostáticos Métodos culombimétricos y gravimétricos que utilizan un potencial constante entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

Métodos volumétricos Métodos de análisis en los cuales la medida final es un volumen del valorante patrón necesario para reaccionar con el analito en una cantidad de muestra conocida.

Microgramo, μg 1×10^{-6} g.

Microlitro, μL 1×10^{-6} L.

Milimol, mmol 1×10^{-3} mol.

Mol Cantidad de sustancia contenida en 6.022×10^{23} partículas de esa sustancia.

Molaridad analítica, c_X Moles de un cierto soluto X en 1.000 litro de disolución. También equivale al número de milimoles de soluto por mililitro de disolución. Compárese con la *molaridad de una especie*.

Molaridad de equilibrio Concentración de una *especie* de un soluto (en mol/L o mmol/mL). Sinónimo de molaridad de especies.

Molaridad de especies Concentración de equilibrio de una especie expresada en moles por litro que se representa con corchetes [ ]. Sinónimo de *molaridad de equilibrio*.

Molaridad en peso, M_w Concentración de valorante expresada como mmol/g.

Molaridad, M Número de moles de una especie contenido en un litro de disolución o el número de milimoles contenido en un mililitro.

Monocromador Mecanismo para identificar la radiación policromática en las longitudes de onda que la componen.

Muestra de datos Grupo finito de medidas repetidas.

Muestras repetidas Porciones de un material de aproximadamente el mismo tamaño que se someten a un análisis al mismo tiempo y en la misma forma.

Muestreo Procedimiento para obtener una pequeña parte de material y cuya composición es representativa del total del material del cual se tomó.

N

Nanómetro, nm 1×10^{-9} m.

National Institute of Standards and Technology (NIST)[2] Agencia del Departamento de Comercio de Estados Unidos. Anteriormente, el National Bureau of Standards (NBS).

Nebulización Transformación de un líquido en una miríada de gotas muy finas.

Nicromo Aleación de cromo y níquel; cuando está incandescente es una fuente de radiación infrarroja.

Normalidad, c_N Número de pesos equivalentes de una especie en un litro de disolución.

Nucleación Proceso en el que se forman agregados muy pequeños de un sólido durante la formación de un precipitado.

Número de onda, $\bar{\nu}$ Inverso de la frecuencia de la radiación, que suele tener unidades de cm^{-1}.

Número de platos teóricos Característica de una columna cromatográfica que se emplea para describir su eficiencia.

[2] *(N. de la T.)*. Siglas en inglés del Instituto Nacional de referencia y Tecnología.

O

Oclusión Arrastre físico de impurezas solubles en un precipitado cristalino durante su crecimiento.

Onda transversal Onda que se desplaza en dirección perpendicular a la de propagación.

Orden de difracción, n Múltiplos enteros de longitud de onda en la que hay interferencia constructiva.

Orden de interferencia, n Número entero que, junto con el espesor y el índice de refracción del material dieléctrico, determina la longitud de onda transmitida por un filtro de interferencia.

Oxidación Pérdida de electrones por una especie en una reacción de oxidación-reducción.

Oxidante Sinónimo de *agente oxidante*.

Oxina Nombre común de la 8-hidroxiquinoleína.

P

Papel de filtro sin cenizas Papel fabricado con fibras de celulosa que se han tratado para eliminar las especies inorgánicas, de modo que no deja residuos de cenizas cuando se calcina.

Pares ácido-base conjugados Especies que difieren entre sí por un protón.

Paralaje Cambio aparente en la posición de un objeto como consecuencia del movimiento del observador. Esto conduce a errores sistemáticos en las lecturas de graduaciones como las de las buretas, pipetas e instrumentos de medida equipados con aguja.

Partes por millón, ppm Forma conveniente de expresar la concentración de una especie de soluto que se encuentra en cantidades de trazas. Para disoluciones acuosas diluidas, ppm es sinónimo de mg de soluto/L de disolución.

Patrón interno Cantidad conocida de una especie que posee propiedades semejantes a las de un analito y que se incluye en las disoluciones patrón y de muestra. El fundamento del análisis es, por tanto, la proporción entre la señal del patrón interno y la del analito.

Patrón primario Compuesto químico de gran pureza que se utiliza para preparar o determinar las concentraciones de soluciones patrón empleadas en volumetría.

Patrón secundario Sustancia empleada en análisis volumétrico cuya pureza se ha determinado y verificado por medio de un análisis químico.

Pentóxido de fósforo, P_2O_5 Agente desecante.

Peptización Proceso en el que un coloide coagulado regresa a su estado disperso.

Periodo de la radiación electromagnética Tiempo necesario para que los máximos sucesivos de una onda electromagnética atraviesen un punto fijo en el espacio.

Pesada por diferencia Proceso de pesar un recipiente con la muestra seguido de la medida del peso del recipiente después de retirar la muestra.

Peso Atracción entre un objeto y su entorno terrestre, la Tierra.

Peso equivalente Base específica para expresar la masa en términos químicos. Es semejante, pero distinta, a la *masa molar*. Por su definición, un equivalente de un analito reacciona con un equivalente de un reactivo, aun cuando la estequiometría de la reacción no sea uno a uno.

Peso fórmula Suma de las masas atómicas de la fórmula química de una sustancia. Sinónimo de peso fórmula gramo y *masa molar*.

Peso molecular Sinónimo de masa molecular.

pH Logaritmo negativo de la actividad de iones hidrógeno de una disolución.

Pipeta de transferencia Sinónimo de *pipeta volumétrica*.

Pipeta Eppendorf Tipo de micropipeta que dispensa volúmenes ajustables de líquido.

Pipeta de medida Pipeta calibrada para dispensar un volumen deseado a su máxima capacidad.

Pipeta volumétrica Dispositivo que dispensa un volumen preciso de un recipiente a otro; también se le llama *pipeta de medida*.

Plasma Medio gaseoso que debe su conductividad a cantidades significativas de iones y electrones.

Población de datos Conjunto teórico del número infinito de valores que puede tomar una medida. También significa un universo de datos.

Polarización Fenómeno que se presenta en una celda electroquímica donde la magnitud de la corriente está limitada por la baja velocidad de reacción del electrodo o la lentitud del transporte de reactivos hacia la superficie del electrodo.

Polarización cinética Comportamiento no lineal de una celda electroquímica causado por la lentitud de reacción en la superficie de uno o de ambos electrodos.

Polarización por concentración Situación que se presenta en una celda electroquímica cuando el transporte de especies hacia y desde las superficies de los electrodos no es suficiente para mantener la corriente en el nivel deseado.

Polarografía Voltametría en el electrodo de gotas de mercurio.

Porcentaje de volumen (v/v) Proporción entre el volumen de un líquido y el volumen de su disolución multiplicado por cien.

Porcentaje en peso (p/p) Proporción de la masa de un soluto y la masa de su disolución multiplicado por cien.

Porcentaje en peso/volumen (p/v) Proporción de la masa de un soluto y el volumen de su disolución, multiplicado por cien.

Portador principal Principal especie responsable del transporte de electricidad en un semiconductor.

Potencia, *P*, de la radiación electromagnética Energía que alcanza un área dada por segundo; se suele usar como sinónimo de intensidad, aunque los dos términos no significan exactamente lo mismo.

Potencial de asimetría Pequeño potencial que se produce como consecuencia de mínimas diferencias entre las dos superficies de un electrodo de membrana de vidrio.

Potencial de electrodo Potencial de una celda electroquímica en la que el potencial del electrodo de interés es el electrodo del lado derecho, y el del lado izquierdo es el electrodo estándar de hidrógeno.

Potencial de electrodo relativo Potencial de un electrodo con respecto a otro (suele ser el electrodo patrón de hidrógeno).

Potencial de oxidación Potencial de un sistema de electrodo que se escribe como una oxidación.

Potencial de reducción Potencial de un proceso en un electrodo expresado como reducción. Sinónimo de *potencial de electrodo*.

Potencial de semicelda Potencial de una semicelda electroquímica medido con respecto al ánodo patrón de hidrógeno.

Potencial de onda media, $E_{1/2}$ Potencial (por lo general, frente al ECS) en el cual la corriente de una onda voltamétrica es la mitad de la corriente limitante.

Potencial de unión Potencial que se desarrolla en la superficie de contacto entre soluciones de composición distinta. Sinónimo de potencial de *unión líquida*.

Potencial del punto de equivalencia Potencial del sistema de electrodo que se registra en una valoración de oxidación-reducción cuando la cantidad de valorante añadido es químicamente equivalente a la cantidad de analito en la muestra.

Potencial estándar de electrodo, E^0 Potencial (medido respecto del electrodo patrón de hidrógeno) de una semirreacción expresado como reducción cuando las actividades de todos los reactivos y productos son iguales a la unidad.

Potencial formal, $E^{0'}$ Potencial de electrodo de un par redox cuando las concentraciones analíticas de todos los participantes son iguales a la unidad y se especifican las concentraciones de las otras especies en disolución.

Potencial óhmico Sinónimo de *caída de voltaje IR*.

Potenciometría Rama de la electroquímica que tiene que ver con la relación entre el potencial de una celda electroquímica y la concentración del contenido de la celda.

Potenciostato Mecanismo electrónico que modifica el potencial aplicado de modo que el potencial entre un electrodo de trabajo y el de referencia se mantiene en un valor fijo.

Precipitación doble Sinónimo de *reprecipitación*.

Precipitación homogénea Técnica en la que se genera lentamente un agente precipitante en toda la disolución de un analito para producir un precipitado denso y de filtrado fácil para análisis gravimétrico.

Precipitados cristalinos Sólidos que tienden a formarse como grandes partículas que se filtran con facilidad.

Precisión Medida de la concordancia interna entre un conjunto de observaciones repetidas.

Precolumna Columna de protección situada por delante de una columna de HPLC; la composición del empaquetamiento de esta columna se elige de modo que aumente la vida útil de la columna analítica al quitar partículas de materia y contaminantes, y saturar el eluyente con la fase estacionaria.

Principio de Le Châtelier Afirmación de que la aplicación de estrés a un sistema en equilibrio químico llevará a un desplazamiento en la posición del equilibrio que tiende a aliviar dicho estrés.

Prisma Sólido transparente en forma de prisma que dispersa la radiación policromática en sus longitudes de onda constitutivas.

Programación de temperatura Ajuste sistemático de la temperatura de la columna en cromatografía de gases para optimizar las velocidades con que migran los solutos.

Programación del disolvente Modificación sistemática de la composición de la fase móvil para optimizar la velocidad con que migran los solutos en una columna cromatográfica.

Promedio Número que se obtiene al sumar los datos de un conjunto y dividir el resultado entre el número de datos del conjunto.

Proporción de reparto Sinónimo de *constante de distribución*.

Puente salino Dispositivo de una pila electroquímica que conduce corriente entre las dos disoluciones electrolíticas que bañan los electrodos, y al mismo tiempo evita casi por completo que se mezclen.

Punto de equivalencia Punto en una valoración donde la cantidad de valorante patrón añadido equivale químicamente a la cantidad de analito que hay en la muestra.

Punto final Cambio que se puede observar durante una valoración y que indica que la cantidad de valorante agregado es químicamente equivalente a la del analito presente en la muestra.

Punto final en zona muerta Punto final de una valoración biamperométrica que se distingue por un aumento o disminución lineal en la corriente.

Punto isoeléctrico El pH al cual un aminoácido no tiende a migrar bajo la influencia de un campo eléctrico.



Quimioluminiscencia Emisión de energía en forma de radiación electromagnética que se lleva a cabo durante una reacción química.



Radiación de cuerpo negro Radiación continua producida por un sólido calentado.

Radiación electromagnética Forma de energía con propiedades que se pueden describir en términos de ondas o de partículas de fotones, según sea el método de observación empleado.

Radiación infrarroja Radiación electromagnética en el intervalo de 0.78 a 300 μm.

Radiación monocromática En situación ideal, la radiación electromagnética que consta de una sola longitud de onda; en la práctica, una banda muy estrecha de longitudes de onda.

Radiación parásita Radiación de longitud de onda distinta de la que se ha seleccionado para hacer una medida óptica.

Radiación policromática Radiación electromagnética que se compone de más de una longitud de onda. Compárese con *radiación monocromática*.

Radiación visible Aquella porción del espectro electromagnético (380 a 780 nm) que puede percibir el ojo humano.

Reacción catalítica Reacción que se acelera hacia el estado de equilibrio mediante una sustancia que no se consume en el proceso global.

Reactivo de Karl Fischer Reactivo empleado para la valoración de agua.

Reactivo de Zimmermann-Reinhardt Disolución de manganeso(II) en H_2SO_4 concentrado y H_3PO_4 que evita la oxidación de iones cloruro inducida por permanganato durante la valoración de hierro(II).

Redox Sinónimo de *oxidación-reducción*.

Reducción Proceso por el cual una especie adquiere electrones.

Reductor Columna empaquetada con un metal granular a través de la cual se hace pasar una muestra para reducir previamente un analito.

Reductor de Jones Columna empaquetada con zinc amalgamado; se utiliza para la reducción previa de analitos.

Reductor Walden Columna empaquetada con gránulos de plata muy finos; se utiliza para la reducción previa de disoluciones de analito en HCl.

Región ultravioleta-visible Región del espectro electromagnético entre 180 y 780 nm; se asocia con las transiciones electrónicas de átomos y moléculas.

Rejilla de difracción Dispositivo que consta de una serie de ranuras con espaciado mínimo y que se utiliza para dispersar por difracción la radiación policromática en sus longitudes de onda constitutivas.

Rejilla de reflexión Cuerpo óptico que dispersa la radiación policromática en sus longitudes de onda constitutivas. Consta de numerosas líneas grabadas en una superficie reflectora; la dispersión se genera por interferencias constructiva y destructiva.

Relación señal/ruido Relación entre la señal promedio de salida de un analito y la desviación estándar de las fluctuaciones aleatorias inherentes al mecanismo electrónico empleado para medir la señal.

Relajación Regreso de especies excitadas hacia un nivel menor de energía; el proceso se acompaña de liberación de energía de excitación en forma de calor, fluorescencia o fosforescencia.

Relajación vibratoria Sinónimo de *desactivación vibratoria*.

Réplica de una rejilla de difracción Impresión de una rejilla de difracción maestra; se emplea como elemento dispersor en gran parte de los instrumentos de rejillas de difracción debido al costo elevado de la rejilla maestra.

Reprecipitación Método para mejorar la pureza de los precipitados. Consiste en formar y filtrar el sólido y después redisolverlo y volver a precipitarlo.

Resina de intercambio iónico Polímero de peso molecular elevado al cual se le han ligado numerosos grupos funcionales ácidos o básicos. Las resinas catódicas permiten intercambiar iones hidrógeno por cationes de una disolución; las resinas anódicas reemplazan iones hidróxido por aniones.

Resinas de intercambio aniónico Polímeros de alto peso molecular a los que se han adherido muchos grupos amina.

Resinas de intercambio catiónico Polímeros de alto peso molecular a los que se les han adherido grupos ácidos; estas resinas permiten sustituir los iones hidrógeno del intercambiador por cationes de una disolución.

Resolución de la columna, *R* Medida de la capacidad de una columna para separar dos bandas de analito.

Resolución, R_s Mide la capacidad de una columna cromatográfica para separar dos analitos. Se define como la diferencia entre los tiempos de retención de dos picos dividida entre las anchuras medias.

Resultado dudoso Resultado que aparece en desigualdad con los otros miembros de un conjunto de datos.

Ruido Fluctuaciones aleatorias de una señal analítica que proceden de un gran número de variables no controladas y que distorsionan la señal.



Sal Sólido iónico formado por la reacción de un ácido con una base.

Sal de Mohr Nombre común del hexahidrato de sulfato de hierro(II) y amonio.

Sal de Oesper Nombre común del tetrahidrato de sulfato de etilendiamina de hierro(II).

Selectividad Tendencia de un reactivo o de un método instrumental a responder igual sólo ante unas cuantas especies.

Selector de longitud de onda Mecanismo que limita el intervalo de longitudes de onda empleadas para una medida óptica.

Semiconductor Material con una conductividad eléctrica intermedia entre la de un metal y la de un aislante.

Semirreacción Método de expresión de la oxidación o de la reducción de una especie. Es una ecuación balanceada que muestra

las formas oxidada y reducida de una especie, la cantidad de H_2O y de H^+ necesarios para equilibrar los átomos de hidrógeno y de oxígeno en el sistema y el número de electrones necesarios para equilibrar la carga.

Sensor de oxígeno de Clark Sensor voltamétrico para el oxígeno disuelto.

Separador de muestra Dispositivo que permite introducir porciones pequeñas y reproducibles de la muestra a una columna cromatográfica.

Servosistemas Dispositivo en el que una pequeña señal eléctrica dada por un desplazamiento mecánico provoca que el sistema regrese a una posición nula.

Sesgo Tendencia a predisponer los valores estimados en una dirección tal que favorece el resultado esperado; también se utiliza para describir el efecto de un *error sistemático* en un conjunto de mediciones o el voltaje de dc que se utiliza para polarizar un elemento de un circuito.

Sobrepotencial, sobrevoltaje Exceso de voltaje necesario para producir corriente en una celda electroquímica polarizada.

Sobresaturación Disolución que temporalmente contiene una cantidad de soluto que rebasa la de su solubilidad de equilibrio.

Sobresaturación relativa Diferencia entre las concentraciones instantáneas (Q) y de equilibrio (S) de un soluto en una disolución dividida entre S. Proporciona una guía general para el tamaño de partícula de un precipitado que se forma al añadir un reactivo a una disolución de analito.

Sonda sensible a gases Sistema de indicador y electrodo de referencia que está separado de la disolución de analito por medio de una membrana hidrófoba. La membrana es permeable a un gas; la composición de la disolución interna, y por lo tanto el potencial, es proporcional al contenido de gas en la disolución de analito.

Suspensión coloidal Mezcla de un sólido en un líquido en el cual las partículas están tan finamente divididas que tienen poca o ninguna tendencia de sedimentar.

Sustancias anfipróticas Especies que pueden donar o aceptar protones, lo cual dependerá del medio en que se encuentren.

T

Tara Contrapeso empleado en una balanza analítica para compensar la masa del recipiente.

Temperatura crítica Temperatura por encima de la cual un fluido ya no puede existir en dos fases, independientemente de la presión que se aplique.

Test *t* Prueba estadística que se emplea para decidir si un valor experimental es igual a un valor teórico conocido, o si dos o más valores experimentales son idénticos con un nivel dado de confianza; se utiliza con s y $\bar{x}$ cuando no se cuenta con estimados de σ y μ.

THAM Patrón primario para bases. Su fórmula es $(HOCH_2)_3CNH_2$ o *tris*-(hidroximetil)aminometano.

Tiempo de retención, t_R En cromatografía es el tiempo entre la inyección en una columna cromatográfica y la llegada de un pico de analito al detector.

Tiempo muerto En *cromatografía en columna*, el tiempo, t_M, necesario para que una especie no retenida pase a través de la columna.

Tierra de diatomeas Esqueletos silíceos de algas unicelulares que se utilizan como soporte sólido en GLC.

Tope del platillo Mecanismo que sostiene los platillos de una balanza cuando se coloca una carga sobre ellos.

Transductor Mecanismo que convierte un fenómeno físico o químico en una señal eléctrica.

Transición rotatoria Cambio en los estados de energía de rotación de una molécula.

Transiciones electrónicas Promoción de un electrón desde un estado electrónico a un segundo estado electrónico, y viceversa.

Transiciones vibratorias Transiciones entre los estados de vibración de un estado electrónico que son causantes de la absorción infrarroja.

Transmitancia, T Proporción entre la potencia P de un haz de radiación después que ha atravesado un medio absorbente y su potencia inicial, P_0; se suele expresar como porcentaje:

$$\%T = (P/P_0) \times 100\%$$

Transporte de masa Desplazamiento de especies a través de una disolución causado por difusión, convección y fuerzas electrostáticas.

TRIS Sinónimo de *THAM*.

Tubo de descarga sin electrodo Fuente de espectro de líneas atómicas cuya energía de alimentación es una radiación de microondas o de radiofrecuencias.

Tubo fotomultiplicador Detector sensible a la radiación electromagnética; la amplificación se realiza mediante una serie de dínodos que producen una cascada de electrones por cada fotón que recibe el tubo.

U

Unidad Angstrom, Å Unidad de longitud igual a 1×10^{-10} metros.

Unidad de masa atómica Unidad de masa que se fundamenta en 1/12 de la masa del isótopo de carbono más abundante, el ^{12}C.

Unidades SI Sistema internacional de medida que utiliza siete unidades básicas. Todas las demás unidades se derivan de estas siete unidades.

Unión líquida Superficie de contacto entre dos líquidos de composición distinta.

V

Valinomicina Antibiótico que también tiene aplicación en los electrodos de membrana líquida para potasio.

Valoración Proceso de introducir sistemáticamente una cantidad de valorante que es químicamente equivalente a la cantidad de analito en una muestra.

Valoración amperométrica Método volumétrico que se basa en aplicar un potencial constante a un electrodo de trabajo y registrar la corriente producida; con ello se obtiene una curva con un segmento lineal.

Valoración argentométrica Valoración donde el reactivo es una disolución patrón de $AgNO_3$.

Valoración culombimétrica Tipo de análisis culombimétrico en el que se mide el tiempo necesario para que una corriente cons-

tante produzca suficiente reactivo y se consuma por completo en la reacción con un analito.

Valoración espectrofotométrica Valoración cuyo curso se sigue con espectrometría UV o visible.

Valoración gravimétrica Tipo de valoración donde se mide la masa más que el volumen del valorante patrón. La concentración del valorante se expresa en mmol/g de disolución (en lugar de la expresión más común mmol/mL).

Valoración por peso Sinónimo de *valoración gravimétrica.*

Valoración por retroceso Valoración del exceso de una disolución patrón que queda tras haber reaccionado completamente con un analito.

Valoración potenciométrica Método volumétrico en el que se mide el potencial entre un electrodo de referencia y un electrodo indicador en función del volumen de valorante.

Valoración volumétrica Procedimiento por el cual un volumen medido de una disolución patrón reacciona con un analito en el punto de equivalencia químico.

Valores α Proporción entre la concentración molar de una especie particular y la concentración analítica del soluto del cual proviene.

Varianza, s^2 Estimador de la precisión que consiste en el cuadrado de la desviación estándar.

Vernier Artefacto que ayuda a estimar los valores entre las divisiones de una escala.

Voltametría Grupo de métodos electroanalíticos que miden corriente en función del voltaje aplicado.

Voltametría hidrodinámica Voltametría realizada con la disolución de analito en movimiento continuo respecto del electrodo de superficie; se lleva a cabo al bombear la disolución por el electrodo estacionario o moviendo el electrodo por toda la disolución.

Z

Zonas cromatográficas Sinónimo de *bandas cromatográficas.*

Zwitterión Especie que se genera por la transferencia de un protón de un grupo ácido en disolución a un lugar aceptor en una molécula de aminoácido.

ÍNDICE

Los números de página seguidos de t hacen referencia a tablas y los seguidos de SS a ejercicios de hojas de cálculo. Los números de página precedidos de una A se relacionan con referencias de los apéndices; los que inician con C remiten a la sección de "Conversaciones con químicos" y los precedidos de FC a las páginas a color.

B

C

E

F

I

J

K

L

N

O

P

Q

R

U

V

W

Y

Z

MASAS ATÓMICAS INTERNACIONALES

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica
Actinio	Ac	89	(227)
Aluminio	Al	13	26.981538
Americio	Am	95	(243)
Antimonio	Sb	51	121.76
Argón	Ar	18	39.948
Arsénico	As	33	74.9216
Astato	At	85	(210)
Azufre	S	16	32.065
Bario	Ba	56	137.327
Berkelio	Bk	97	(247)
Berilio	Be	4	9.012182
Bismuto	Bi	83	208.98038
Borio	Bh	107	(264)
Boro	B	5	10.811
Bromo	Br	35	79.904
Cadmio	Cd	48	112.411
Calcio	Ca	20	40.078
Californio	Cf	98	(251)
Carbono	C	6	12.0107
Cerio	Ce	58	140.116
Cesio	Cs	55	132.90545
Cloro	Cl	17	35.453
Cobalto	Co	27	58.93320
Cobre	Cu	29	63.546
Cromo	Cr	24	51.9961
Curio	Cm	96	(247)
Disprosio	Dy	66	162.50
Dubinio	Db	105	(262)
Einstenio	Es	99	(252)
Erbio	Er	68	167.259
Escandio	Sc	21	44.955910
Europio	Eu	63	151.964
Fermio	Fm	100	(257)
Flúor	F	9	18.9984032
Fósforo	P	15	30.973761
Francio	Fr	87	(223)
Gadolinio	Gd	64	157.25
Gallium	Ga	31	69.723
Germanio	Ge	32	72.64
Hafnio	Hf	72	178.49
Hassio	Hs	108	(277)
Helio	He	2	4.002602
Hidrógeno	H	1	1.00794
Hierro	Fe	26	55.845
Holmio	Ho	67	164.93032
Indio	In	49	114.818
Iridio	Ir	77	192.217
Iterbio	Yb	70	173.04
Itrio	Y	39	88.90585
Kriptón	Kr	36	83.798
Lantano	La	57	138.9055
Lawrencio	Lr	103	(262)
Litio	Li	3	6.941
Lutecio	Lu	71	174.967
Magnesio	Mg	12	24.3050
Manganeso	Mn	25	54.938049
Meitnerio	Mt	109	(268)
Mendelevio	Md	101	(258)
Mercurio	Hg	80	200.59
Molibdeno	Mo	42	95.94
Neodimio	Nd	60	144.24
Neón	Ne	10	20.1797
Neptunio	Np	93	(237)
Niobio	Nb	41	92.90638
Níquel	Ni	28	58.6934
Nitrógeno	N	7	14.0067
Nobelio	No	102	(259)
Oro	Au	79	196.96655
Osmio	Os	76	190.23
Oxígeno	O	8	15.9994
Paladio	Pd	46	106.42
Plata	Ag	47	107.8682
Platino	Pt	78	195.078
Plomo	Pb	82	207.2
Plutonio	Pu	94	(244)
Polonio	Po	84	(210)
Potasio	K	19	39.0983
Praseodimio	Pr	59	140.90765
Promethium	Pm	61	(145)
Protactinio	Pa	91	231.03588
Radio	Ra	88	(226)
Radón	Rn	86	(222)
Renio	Re	75	186.207
Rodio	Rh	45	102.90550
Rubidio	Rb	37	85.4678
Rutenio	Ru	44	101.07
Ruterfordio	Rf	104	(261)
Samarium	Sm	62	150.36
Seaborgio	Sg	106	(266)
Selenio	Se	34	78.96
Silicio	Si	14	28.0855
Sodio	Na	11	22.989770
Estaño	Sn	50	118.710
Estroncio	Sr	38	87.62
Talio	Tl	81	204.3833
Tántalo	Ta	73	180.9479
Tecnecio	Tc	43	(99)
Teluro	Te	52	127.60
Terbio	Tb	65	158.92534
Torio	Th	90	232.0381
Tulio	Tm	69	168.93421
Titanio	Ti	22	47.867
Tungsteno	W	74	183.84
Uranio	U	92	238.02891
Vanadio	V	23	50.9415
Xenón	Xe	54	131.293
Yodo	I	53	126.90447
Zinc	Zn	30	65.409
Zirconio	Zr	40	91.224

Los valores mostrados entre paréntesis son los valores de masa atómica de los isótopos de vida media más larga.

MASA MOLAR DE ALGUNOS COMPUESTOS

Compuesto	Masa molar
AgBr	187.772
AgCl	143.321
Ag_2CrO_4	331.730
AgI	234.773
$AgNO_3$	169.873
AgSCN	165.952
Al_2O_3	101.961
$Al_2(SO_4)_3$	342.154
As_2O_3	197.841
B_2O_3	69.620
$BaCO_3$	197.336
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	244.264
$BaCrO_4$	253.321
$Ba(IO_3)_2$	487.132
$Ba(OH)_2$	171.342
$BaSO_4$	233.390
Bi_2O_3	465.959
CO_2	44.010
$CaCO_3$	100.087
CaC_2O_4	128.098
CaF_2	78.075
CaO	56.077
$CaSO_4$	136.141
$Ce(HSO_4)_4$	528.398
CeO_2	172.115
$Ce(SO_4)_2$	332.241
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	548.222
$(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	632.551
Cr_2O_3	151.990
CuO	79.545
Cu_2O	143.091
$CuSO_4$	159.609
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	392.139
FeO	71.846
Fe_2O_3	159.688
Fe_3O_4	231.539
HBr	80.912
$HC_2H_3O_2$ (ácido acético)	60.053
$HC_7H_5O_2$ (ácido benzoico)	122.123
$(HOCH_2)_3CNH_2$ (TRIS)	121.136
HCl	36.461
$HClO_4$	100.458
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	126.066
H_5IO_6	227.941
HNO_3	63.013
H_2O	18.015
H_2O_2	34.015
H_3PO_4	97.995
H_2S	34.081
H_2SO_3	82.079
H_2SO_4	98.078
HgO	216.589
Hg_2Cl_2	472.086
$HgCl_2$	271.496
KBr	119.002
$KBrO_3$	167.001
KCl	74.551
$KClO_3$	122.549
KCN	65.116
K_2CrO_4	194.190
$K_2Cr_2O_7$	294.185
$K_3Fe(CN)_6$	329.246
$K_4Fe(CN)_6$	368.343
$KHC_8H_4O_4$ (ftalato)	204.224
$KH(IO_3)_2$	389.912
K_2HPO_4	174.176
KH_2PO_4	136.086
$KHSO_4$	136.169
KI	166.003
KIO_3	214.001
KIO_4	230.000
$KMnO_4$	158.034
KNO_3	101.103
KOH	56.106
KSCN	97.181
K_2SO_4	174.260
$La(IO_3)_3$	663.614
$Mg(C_9H_6NO)_2$ (8-hidroxiquinolato)	312.605
$MgCO_3$	84.314
$MgNH_4PO_4$	137.315
MgO	40.304
$Mg_2P_2O_7$	222.553
$MgSO_4$	120.368
MnO_2	86.937
Mn_2O_3	157.874
Mn_3O_4	228.812
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381.372
NaBr	102.894
$NaC_2H_3O_2$	82.034
$Na_2C_2O_4$	133.999
NaCl	58.443
NaCN	49.007
Na_2CO_3	105.989
$NaHCO_3$	84.007
$Na_2H_2EDTA \cdot 2H_2O$	372.240
Na_2O_2	77.978
NaOH	39.997
NaSCN	81.072
Na_2SO_4	142.042
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248.184
NH_4Cl	53.491
$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	142.112
NH_4NO_3	80.043
$(NH_4)_2SO_4$	132.141
$(NH_4)_2S_2O_8$	228.204
NH_4VO_3	116.978
$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$ (dimetilglioximato)	288.917
$PbCrO_4$	323.2
PbO	223.2
PbO_2	239.2
$PbSO_4$	303.3
P_2O_5	141.945
Sb_2S_3	339.715
SiO_2	60.084
$SnCl_2$	189.616
SnO_2	150.709
SO_2	64.065
SO_3	80.064
$Zn_2P_2O_7$	304.761

*Métodos abreviados de Excel para PC**

**Los equivalentes para Macintosh, en caso de ser diferentes, aparecen en corchetes*

TAREA	COMBINACIÓN DE TECLAS
Alternar entre mostrar los valores y mostrar las fórmulas de la celda	**Ctrl+` (Comilla simple inversa) [⌘+`]**
Calcular todas las hojas de todos los libros abiertos	**F9**
Calcular la hoja activa	**Mayús+F9**
Cancelar una entrada en una celda o en la barra de fórmulas	**Esc**
Escribir los datos de una celda y bajar el cuadro de selección	**Intro [Return]**
Escribir los datos de una celda y mover a la izquierda el cuadro de selección	**Mayús+Tab**
Escribir los datos de una celda y mover a la derecha el cuadro de selección	**Tab**
Escribir los datos de una celda y subir el cuadro de selección	**Mayús+Intro**
Copiar una fórmula de la celda que está arriba de la celda activa a la celda o a la barra de fórmulas	**Ctrl+'(Apostrofo) [⌘+']**
Copiar una selección	**Ctrl'+ C [⌘+']**
Copiar el valor de la celda que está arriba de la celda activa a la celda o a la barra de formulas	**Ctrl+Mayús+"(Comillas)[⌘+Mayús+"]**
Crear nombres a partir de los rótulos de filas y columnas	**Ctrl+Mayús+F3**
Cortar una selección	**Ctrl+X[⌘+X]**
Definir un nombre	**Ctrl+F3[⌘+F3]**
Borrar texto al final de la línea	**Ctrl+Supr [Ctrl+Option+Supr]**
Borrar el caracter que está a la izquierda del punto de inserción o borrar la selección	**Retroceso [Borrar]**
Borrar el caracter que está a la derecha del punto de inserción o borrar la selección	**Supr [Borrar]**
Mostrar la ventana de la fórmula después de que escribió el nombre de una función válida en una fórmula	**Ctrl+A**
Editar un comentario a una celda	**Shift+F2**
Editar la celda activa	**F2 [Ninguno]**
Editar la celda activa y después borrarla, o suprimir el caracter predecesor en la celda activa conforme escribe el contenido de la celda	**Retroceso [Borrar]**
Escribir una fórmula conforme una orden de fórmula	**Ctrl+Mayús+Intro**
Rellenar hacia abajo	**Ctrl+D[⌘+D]**
Rellenar el rango de celdas seleccionado con la entrada actual	**Ctrl+Intro [Ninguno]**
Rellenar hacia la derecha	**Ctrl+R[⌘+R]**
Insertar los nombres de los argumentos y los paréntesis de una función, después de escribir el nombre de una función válida en una fórmula	**Ctrl+Mayús+A**
Insertar la fórmula de AutoSuma	**Alt+= (Signo igual) [⌘+Mayús+T]**
Mover un caracter hacia arriba, abajo, a la izquierda o a la derecha	**Flechas de desplazamiento**
Ir al principio de la línea	**Inicio**
Pegar un nombre en una fórmula	**F3 [Ninguno]**
Pegar una selección	**Ctrl+V[⌘+V]**
Repetir la última acción	**F4 o Ctrl+Y [⌘+Y]**
Iniciar una fórmula	**= (Signo de igual)**
Iniciar una nueva línea en la misma celda	**Alt+Enter [⌘+Opción+Enter]**
Deshacer (undo)	**Ctrl+Z [⌘+Z]**